

*На правах рукописи*

**Пак Анастасия Валерьевна**

**ЭФФЕКТЫ АТОМАРНОЙ АДсорбции НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ И  
ГРАФЕНЕ**

01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний  
вещества

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Волгоград – 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Волгоградский государственный университет»

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор  
Лебедев Николай Геннадьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Литинский Аркадий Овсеевич

доктор физико-математических наук, профессор  
Сазонов Сергей Владимирович

Ведущая организация – Учреждение Российской академии наук «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН»

Защита состоится «20» января 2012 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.029.08 при Волгоградском государственном университете по адресу: 400062, г. Волгоград, ул. Богданова, 32.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского государственного университета.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

Михайлова В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Несмотря на двухдесятилетнюю историю исследования адсорбции водорода на углеродных нанотрубках, построение моделей адсорбции по-прежнему продолжается, и также не прекращаются попытки предсказать возможность насыщения водородом углеродных нанотрубок. Это связано с тем, что литературные данные, и экспериментальные, и теоретические, противоречивы. До сих пор не поставлена точка в ответе на вопрос о применимости адсорбции водорода на углеродных нанотрубках в «зеленой энергетике».

Кроме того, продолжается разработка всевозможных химических сенсоров, действие которых основано на изменении физических характеристик углеродных частиц в результате адсорбции на них различных веществ. Также в связи с бурным развитием новой технологии, получившей название «спинтроника» (spintronics – от spin transport electronics или spin-based electronics), основанной на спиновом эффекте, большой интерес вызывают материалы, способные изменять в результате адсорбции или допирования свои электронные и, главным образом, магнитные свойства. К таким материалам, безусловно, относится открытый в 2004 г. графен, адсорбционные свойства которого изучаются с момента синтеза.

**Целью работы** является исследование физических свойств углеродных нанотрубок и графена с адсорбированными на их поверхности различными примесями. Достижение поставленной цели предусматривает решение следующих основных задач:

1. Разработка моделей для исследования электронного строения углеродных структур (нанотрубок, графена) с адсорбированными примесями.
2. Изучение электронно-энергетического строения углеродных нанотрубок и графена с учетом наличия адсорбированных примесей.
3. Теоретическое исследование магнитных свойств примесных углеродных материалов.
4. Изучение оптических и электрофизических свойств примесного графена.

**Научная новизна.** В диссертации получены следующие новые результаты:

1. Модель Андерсона адаптирована для исследования адсорбции атомов на поверхности углеродных нанотрубок и графена. Предложена методика оценки параметров изучаемой модели, исходя из полуэмпирических методов квантовой химии.
2. Предсказан фазовый переход типа «диэлектрик-металл» при увеличении концентрации атомов щелочных металлов, адсорбированных на поверхности полупроводниковых углеродных нанотрубках.
3. Впервые изучено РККИ (Рудерман-Киттель-Касуя-Иосида) - взаимодействие спинов примесных атомов, адсорбированных на поверхности углеродных частиц. Показано, что константа косвенного обменного взаимодействия в зависимости от расстояния между примесями меняется в широких пределах и может соответствовать антиферромагнитному и ферромагнитному упорядочению.
4. Для низкоразмерных структур, таких, как идеальная графеновая лента или графеновая лента с квантовыми точками, наблюдается лишь асимптотическое убывание констант косвенного взаимодействия с расстоянием.
5. Рассчитаны вольтамперные характеристики туннельного контакта «примесная графеновая нанолента – система квантовых точек».

**Методы исследований и достоверность результатов.** При проведении диссертационных исследований использовались методы квантовой химии, статистической и математической физики. Достоверность основных положений и выводов диссертации обеспечивается тщательной обоснованностью построенных моделей, использованием строгого математического аппарата теоретической физики, подтверждением некоторых результатов квантово-химическими теоретическими расчетами и литературными данными. Параметры эффективного гамильтониана получены с использованием полуэмпирических ме-

тодов квантовой химии.

**Практическая и научная ценность** диссертационной работы состоит в том, что в ней изучены электронные и энергетические характеристики (зонная структура, константа косвенного взаимодействия примесного графена, вольтамперные характеристики туннельного контакта) перспективных материалов, интересные как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения практических применений.

Полученные результаты открывают новые перспективы и направления практического использования примесного графена, в частности, для устройств спинтроники.

**Достоверность** основных положений и выводов диссертации обеспечивается тщательной обоснованностью построенных моделей, использованием строгого математического аппарата теоретической физики, подтверждением некоторых результатов квантово-химическими теоретическими расчетами и литературными данными. Параметры эффективного гамильтониана получены с использованием полуэмпирических методов квантовой химии.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Периодическая модель Андерсона адекватно описывает зонную структуру углеродных наночастиц с адсорбированными на их поверхности одновалентными атомами.
2. Для косвенного обменного взаимодействия спинов примесей, адсорбированных на графене, на малых расстояниях предпочтительным является антиферромагнитное упорядочение, а при увеличении расстояния характер взаимодействия становится ферромагнитным.
3. Монотонно убывающий характер косвенного взаимодействия спинов примесных атомов графеновых слоев в низкоэнергетическом приближении определяется ограничением электронного спектра вещества.
4. Величина тока насыщения туннельного контакта «примесная графеновая нанолента – система квантовых точек» определяется только спектром электронов квантовых точек.

**Апробация результатов.** Основные результаты, полученные в диссертации, докладывались на конференциях различного уровня, в том числе на Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2008 г.), Всероссийском симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2009, 2010 гг.), XIII Всероссийской школе-семинаре «Физика и применение микроволн» (г. Звенигород, 2011), Международных конференциях «Fullerenes and Atomic clusters» (С.-Петербург, 2007, 2009, 2011 гг.), «Metamaterials and special materials» (Naples, Italy, 2008 г.), «Materials Structure & Micromechanics Fracture» (Brno, Czech Republic, 2010 г.), «Graphene – 2011» (Bilbao, Spain, 2011 г), а также на конференциях и научных семинарах ВолГУ.

Материалы диссертационной работы использовались при выполнении научно-исследовательской работы, проводящейся в Волгоградском государственном университете: гранта РФФИ № 07-03-96604, 08-02-00663, а также в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы (проекты № НК-16(3), П-1145).

**Личный вклад автора.** Содержание диссертации отражает **личный вклад** автора в опубликованные работы. Постановка задач и выбор направления и методов исследований осуществлялась автором совместно с научным руководителем. Основная часть теоретических расчетов выполнена непосредственно автором, а анализ и интерпретация результатов расчетов проведен совместно с научным руководителем. Результаты главы 4 получены в соавторстве с Янюшкиной Н.Н. и Поповым А.С. соответственно, автору принадлежит построение модели и вывод выражения зонной структуры примесных углеродных частиц. Основные положения диссертации опубликованы в соавторстве с научным руководителем. Автор принимал активное участие во всех стадиях выполнения работ – в постановке задачи, получении аналитических и численных результатов, разработке и отладке вычислительных программ для ЭВМ, обработке результатов численных расчетов и написании статей.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 95 наименований, содержит 133 страниц текста, 51 рисунок.

**Публикации.** Основные материалы диссертации опубликованы в 11 научных работах, из них 5 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в сборниках докладов, остальные – тезисы докладов на международных и всероссийских конференциях.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность, сформулирована цель диссертационной работы, поставленные задачи, новизна, приведены формулировки основных положений, выносимых на защиту.

**Первая глава** «Углеродные наночастицы: структура и свойства» содержит обзор научных публикаций, посвященных изучению структуры и свойств углеродных нанотрубок [1] (УНТ) и графена. Уделено внимание обзору исследований адсорбционных свойств нанотрубок и графена, описаны модели и методы, используемые для их описания.

**Во второй главе** «Адсорбция одновалентных атомов на поверхности углеродных наночастиц» построена гибридная модель для описания взаимодействия периодической кристаллической решетки и присоединенных примесей [2].

В модели Андерсона углеродных нанотрубок с примесями в качестве коллективизированных выбираются электроны, образующие  $\pi$ -оболочку, динамика которых исследуется в приближении ближайших соседей. Учитывается только поступательная энергия перепрыгивающих между соседними атомами углерода  $\pi$ -электронов, кулоновская энергия их взаимодействия с соседними узлами. Взаимодействие углеродных нанотрубок с примесями описывается с помощью гибридационного потенциала, представляющего собой энергию электрона, перескакивающего с атома примеси на атом углерода. Кроме того, в общем случае модель учитывает энергию кулоновского взаимодействия электронов примеси. В модели пренебрегается энергией электронов внутренних оболочек атомов и электронов валентных оболочек, участвующих в образовании химических связей  $\sigma$ -типа, а также энергией колебаний атомов кристаллической решетки. Поскольку одновалентный атом водорода, адсорбированный на поверхности УНТ, можно рассматривать в качестве примеси, то в рамках периодической модели Андерсона для описания электронного состояния примесных нанотрубок и графена гамильтониан запишется в следующем виде [3]:

$$H = \sum_{j,\Delta,\sigma} t_{\Delta} (c_{j\sigma}^+ c_{j+\Delta\sigma} + c_{j+\Delta\sigma}^+ c_{j\sigma}) + \sum_{l,\sigma} \epsilon_{l\sigma} n_{l\sigma}^d + \sum_l U n_{l\uparrow}^d n_{l\downarrow}^d + \sum_{l,j,\sigma} (V_{lj} c_{j\sigma}^+ d_{l\sigma} + V_{lj}^* d_{l\sigma}^+ c_{j\sigma}), \quad (1)$$

где  $t_{\Delta}$  – интеграл перескока между соседними узлами решетки кристалла;  $U$  – константа кулоновского отталкивания электронов примеси;  $c_{j\sigma}$  и  $c_{j\sigma}^+$  – ферми-операторы уничтожения и рождения электронов кристалла на узле  $j$  со спином  $\sigma$ ;  $d_{l\sigma}$  и  $d_{l\sigma}^+$  – ферми-операторы уничтожения и рождения электронов на примеси  $l$  со спином  $\sigma$ ;  $n_{l\sigma}^d = d_{l\sigma}^+ d_{l\sigma}$  – оператор числа электронов на примеси  $l$  со спином  $\sigma$ ;  $\epsilon_{l\sigma}$  – энергия электрона на примеси  $l$  со спином  $\sigma$ ;  $V_{lj}$  – матричный элемент гибридизации состояний электронов примеси  $l$  и атома  $j$  кристалла.

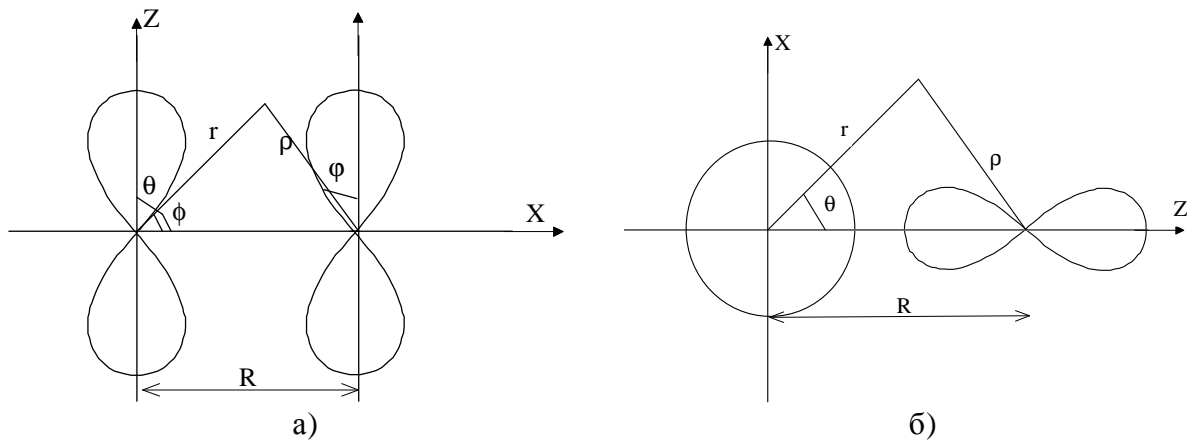
В рамках математического аппарата функций Грина [4] получено дисперсионное соотношение для системы УНТ (графен) – примесь. Из-за присоединения одиночной примеси к поверхности наночастицы ее периодическая структура нарушается. В зонной структуре новой системы образуется квазилокализованный уровень, находящийся в глубине валентной зоны. Получен энергетический спектр электронов примесной наночастицы в зависимости от концентрации адатомов, имеющий вид (2).

$$E_l(k) = \frac{1}{2} \left[ \varepsilon_k + \varepsilon_{l\sigma} \pm \sqrt{(\varepsilon_k - \varepsilon_{l\sigma})^2 + 4 \frac{N_{imp}}{N} |V_{lj}|^2} \right], \quad (2)$$

где  $\varepsilon_k$  – зонная структура электронов идеальной УНТ или графена, остальные параметры, входящие в выражение, имеют тот же смысл, что и в (1).

Значения таких параметров гамильтониана Андерсона, как величина интеграла перескока  $t_\Delta$ , энергия кулоновского взаимодействия электронов примеси  $U$  и энергия гибридизации  $V_{lj}$ , можно оценить из квантово-химических расчетов электронного строения углеродных нанотрубок, например, в рамках полуэмпирического метода MNDO [5].

В полуэмпирических методах квантовой химии [5] прыжковый интеграл  $t_\Delta$  представляет собой не что иное, как двухцентровой резонансный интеграл, который оценивается с помощью интеграла перекрытия  $2p_z$ -орбиталей, расположенных на соседних атомах углерода А и В, разделенных расстоянием  $R = 1.44 \text{ \AA}$  (рис. 1а):



**Рис. 1.** – а) Схематическое изображение  $p_z$ -орбиталей соседних атомов углерода в гексагональной решетке для расчета прыжкового интеграла. б) Схематическое изображение  $p_z$ -орбитали атома углерода и  $s$ -орбитали атома водорода, адсорбированного на атоме С

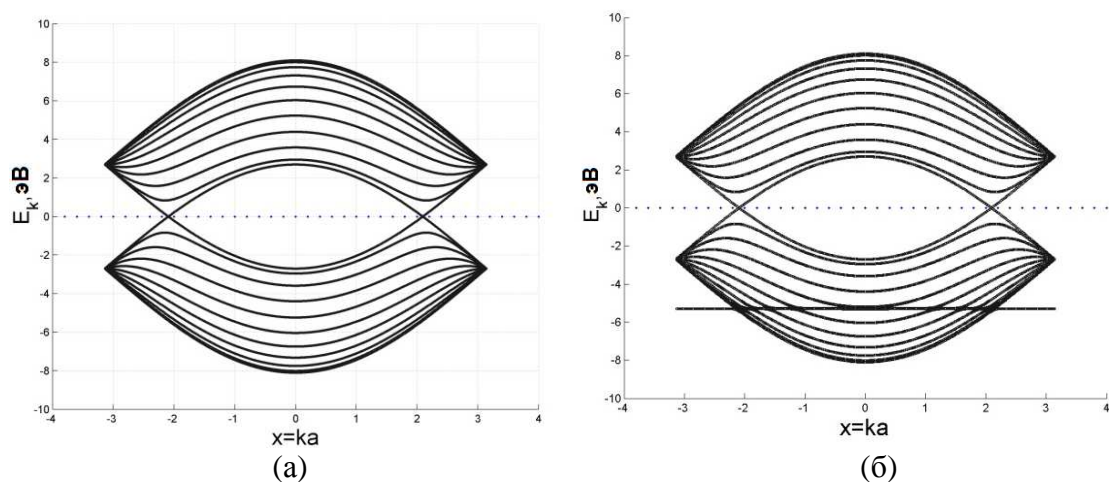
В работе предлагается оценить потенциал гибридизации  $V$  из квантово-химических подходов, а именно, как резонансный матричный элемент в полуэмпирических методах. В этом случае величина  $V$  определяется интегралом перекрытия волновых функций  $s$ -орбитали (атома водорода) и  $p_z$ -орбитали (атома углерода) (рис. 1б):

$$V = \frac{1}{2} (\beta_H + \beta_C) S_{HC}, \quad S_{HC} = \int \Psi_{1s}^A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{адс}) \Psi_{2p_z}^B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3)$$

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{z}{a_B} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\rho}, \quad \rho = \frac{zr}{a_B}, \quad z(H) = 1,$$

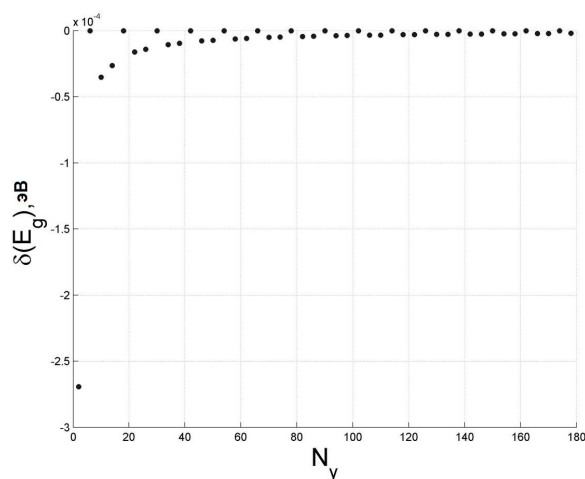
$$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z}{a_B} \right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \cos \theta, \quad \rho = \frac{zr}{a_B}, \quad z(C) = 6,$$

где  $S_{HC}$  – интеграл перекрытия волновых функций атомов водорода и углерода,  $\beta_H = -6.99 \text{ эВ}$  – резонансный параметр метода MNDO [5]. Оценки потенциала гибридизации дают величину  $V = -1.43 \text{ эВ}$ .

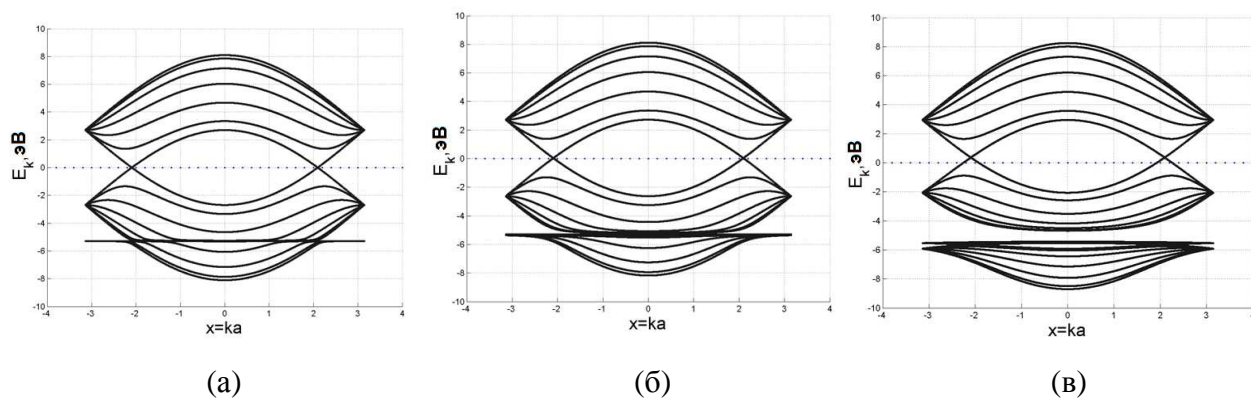


**Рис. 2.** – Зонная структура «идеальной» УНТ (10, 10) (а) и с адатомом Н (б) (уровень Ферми  $E_F = 0$  эВ)

Присоединение одного атома водорода уменьшает запрещенную зону (отрицательное значение  $\delta E_g$  (рис. 3)) полупроводящих УНТ. Происходит перенос части электронной плотности с атома Н на кристалл, и увеличивается концентрация свободных носителей. Полученный результат согласуется с других теоретическими модельными расчетами [6] и квантово-химическими полуэмпирическими расчетами [5].

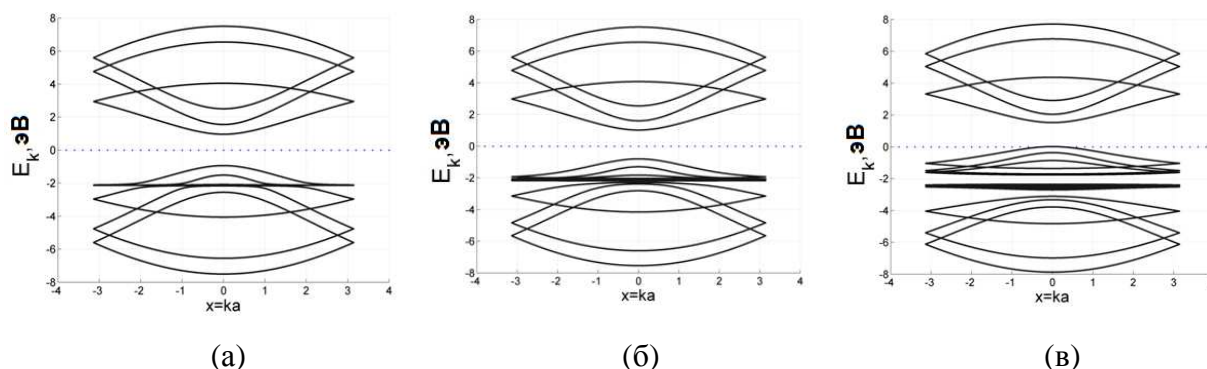


**Рис. 3.** – Изменение ширины запрещенной зоны  $E_g$  вследствие адсорбции атомарного водорода в зависимости от номера трубки  $N_y$  для полупроводящих УНТ



**Рис. 4.** – Зонная структура УНТ (6,6) с различной концентрацией адсорбированных атомов Н: а) 10 атомов, б) 100 атомов, в) 1000 атомов

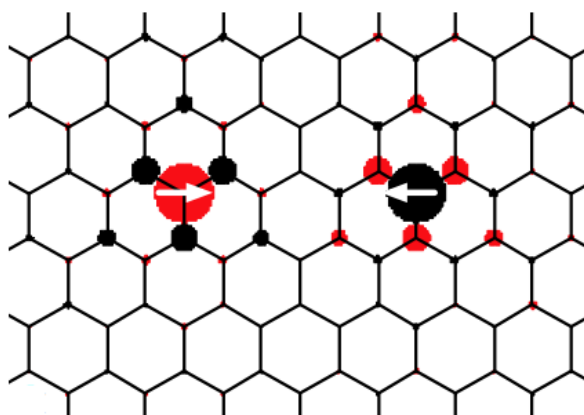
Введение дефектов структуры и увеличение их концентрации создает узкую примесную зону, что наглядно видно из рис.4, ширина «примесной щели» возрастает с увеличением концентрации примесей.



**Рис. 5.** – Зонная структура УНТ (5,0) с адсорбированным атомарным литием: а) 10 атомов, б) 100 атомов, в) 1000 атомов

Из рис. 5 можно заметить, что при увеличении концентрации атомов щелочного металла лития происходит поднятие валентной зоны настолько, что она пересекает уровень Ферми. Для полупроводящих НТ это означает, что образуются электронные состояния в запрещенной щели, фактически запрещенная щель исчезает, то есть происходит фазовый переход «диэлектрик-металл».

В **третьей главе** «Магнитные свойства углеродных наночастиц с адсорбированными одновалентными атомами» исследуются особенности косвенного обменного взаимодействия, возникающего в различных модификациях примесного графена (рис. 6).



**Рис. 6.** – Геометрия задачи

Данное исследование проводилось в рамках обменной *sd*-модели, адаптированной к ситуации, когда в качестве коллективизированных выступают *p*-электроны атомов углерода, а в качестве примесей *s*-электроны атомов водорода. Она предполагает существование локализованных магнитных моментов на ионах кристаллической решетки и электронов проводимости, взаимодействующих между собой обменными силами. Рассматривался двойной слой графена, состоящий из двух подрешеток *a* и *b*, учитывалась только динамика  $\pi$ -электронов в приближении Хюккеля. Гамильтониан этой модели имеет вид:



$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (4)$$

$$H_0 = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \sum_{k,\sigma} \tilde{\varepsilon}_k b_{k\sigma}^+ b_{k\sigma} + \omega_0 \sum_R S_R^z,$$

$$H_{\text{int}} = \sum_{kk'} J(\mathbf{q}) \sum_{\sigma\sigma'} S_q \sigma_{\sigma\sigma'} a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma'} + \sum_{kk'} J(\mathbf{q}) \sum_{\sigma\sigma'} S_q \sigma_{\sigma\sigma'} b_{k\sigma}^+ b_{k'\sigma'},$$

где  $S_R$  – вектор спина примеси, находящейся в точке  $R$ ;  $S_q = \sum_R \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}) S_R$ ;  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ ;

$J(\mathbf{q})$  – фурье-образ потенциала взаимодействия примеси с электронами в зоне проводимости;  $\sigma_{\sigma\sigma'}$  – матрицы Паули;  $\omega_0$  – пропорционально приложенному вдоль оси  $z$  внешнему постоянному магнитному полю.

Электронная зонная структура двойного слоя графена представима в виде [7]:

$$E_k^{++} (V) = \pm \sqrt{\varepsilon_{k,adsorb}^2 + \frac{t_{\perp}^2}{2} + \frac{V^2}{4} \pm \sqrt{\frac{t_{\perp}^4}{4} + (t_{\perp}^2 + V^2) \varepsilon_{k,adsorb}^2}}, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_{k,adsorb}$  – зонная структура кристаллической решетки графена, измененная в результате атомарной адсорбции,  $t_{\perp}$  – интеграл перескока электронов между слоями ( $\sim 0.3$  эВ),  $V$  – электростатический потенциал взаимодействия между слоями графена.

Дисперсионное соотношение для однослойного графена с адсорбированными различными одиночными атомами имеет вид (2).

Метод Фрелиха расчета косвенных взаимодействий [8] строится на предположении, что для матричных элементов операторов выполняется неравенство  $|H_{\text{int}}| \ll |H_0|$ , и состоит из двух этапов. Первый – это переход от представления (4) к новому представлению с помощью унитарного преобразования  $U = \exp(-L)$ , где  $L$  – антиэрмитов оператор, удовлетворяющий условию:

$$H_{\text{int}} + [H_0, L] = 0. \quad (6)$$

В новом представлении гамильтониан  $H$  приобретает форму:

$$H \rightarrow \tilde{H} = H_0 + \frac{1}{2} [H_{\text{int}}, L] + O(H_{\text{int}}^3). \quad (7)$$

Решением операторного уравнения (7) будет следующее выражение [8]:

$$L = \frac{1}{i\hbar} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t} H_{\text{int}}(t) dt, \quad H_{\text{int}}(t) = \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) H_{\text{int}} \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right).$$

Второй этап заключается в усреднении выражения (6) для преобразованного гамильтониана  $\tilde{H}$  по состояниям поля-переносчика взаимодействия: в усреднении с равновесной матрицей плотности для электронной подсистемы. Так что член второго порядка теории возмущений  $H_{\text{ss}} = \frac{1}{2} \langle [H_{\text{int}}, L] \rangle$ , где угловые скобки обозначают среднее с равновесной матрицей плотности для электронной подсистемы, в разложении (6) перестает зависеть от операторов рождения и уничтожения электронов, но сохраняет зависимость от спиновых операторов различных атомов примеси и поэтому имеет смысл оператора кос-

ВЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ.

$$H_{ss} = \sum_{k_1 k_2 R_1 R_2} M_1 \exp(i(k_1 - k_2)(R_1 - R_2)) S_{R_1}^- S_{R_2}^- + \exp(i(k_2 - k_1)(R_1 - R_2)) S_{R_1}^- S_{R_2}^+ + \sum_{k_1 k_2 R_1 R_2} M_3 \exp(i(k_1 - k_2)(R_1 - R_2)) S_{R_1}^+ S_{R_2}^+ + \exp(i(k_2 - k_1)(R_1 - R_2)) S_{R_1}^+ S_{R_2}^- + \sum_{p_1 p_2 R} M_2 S_z^R, \quad (8)$$

где введены следующие обозначения констант:

$$M_1 = \frac{1}{2} J_{k_1 - k_2} J_{k_2 - k_1} \left\{ \frac{\exp(-\beta \varepsilon_{k_1}) - \exp(-\beta \varepsilon_{k_2})}{\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_2} + \hbar \omega_0} + \frac{\exp(-\beta \tilde{\varepsilon}_{k_1}) - \exp(-\beta \tilde{\varepsilon}_{k_2})}{\tilde{\varepsilon}_{k_1} - \tilde{\varepsilon}_{k_2} + \hbar \omega_0} \right\},$$

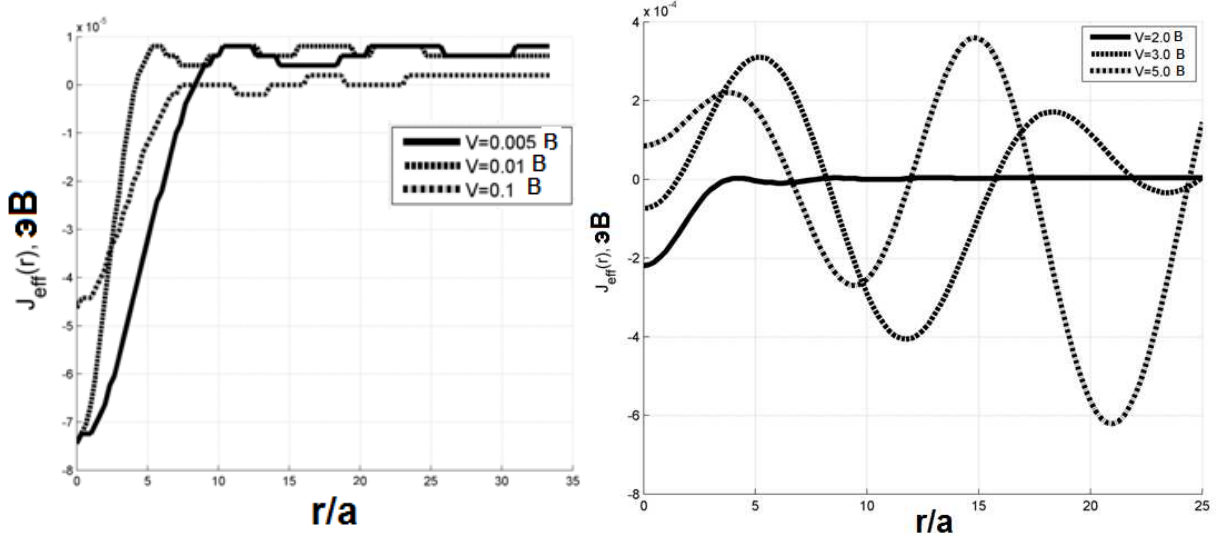
$$M_2 = \hbar J_{k_1 - k_2} J_{k_2 - k_1} \left\{ \frac{2\hbar \omega_0 \exp(-\beta \tilde{\varepsilon}_{k_1}) (1 - \exp(-\beta \tilde{\varepsilon}_{k_2}))}{(\hbar \omega_0)^2 - (\tilde{\varepsilon}_{k_2} - \tilde{\varepsilon}_{k_1})^2} + \frac{2\hbar \omega_0 \exp(-\beta \tilde{\varepsilon}_{k_2}) (1 - \exp(-\beta \tilde{\varepsilon}_{k_1}))}{(\hbar \omega_0)^2 - (\tilde{\varepsilon}_{k_2} - \tilde{\varepsilon}_{k_1})^2} \right\},$$

$$M_3 = \frac{1}{2} J_{k_1 - k_2} J_{k_2 - k_1} \left\{ \frac{\exp(-\beta \varepsilon_{k_1}) - \exp(-\beta \varepsilon_{k_2})}{\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_2} - \hbar \omega_0} + \frac{\exp(-\beta \tilde{\varepsilon}_{k_1}) - \exp(-\beta \tilde{\varepsilon}_{k_2})}{\tilde{\varepsilon}_{k_1} - \tilde{\varepsilon}_{k_2} - \hbar \omega_0} \right\}.$$

Обменное взаимодействие локализованных спинов примесей рассматривается в прямом пространстве, для этого применяется обратное преобразование Фурье. В обратном пространстве интегрирование ведется по зоне Бриллюэна.

$$J_{eff} = \int_0^{\frac{\pi}{3a}} dk_{x1} \int_0^{\frac{\sqrt{3}}{3} k_{x1}} dk_{y1} \int_0^{\frac{\pi}{3a}} dk_{x2} \int_0^{\frac{\sqrt{3}}{3} k_{x2}} M_{1,3}(k_{x1}, k_{y1}, k_{x2}, k_{y2}) \exp\{i(k_{x1} - k_{x2})x\} \exp\{i(k_{y1} - k_{y2})y\} dk_{y2}. \quad (9)$$

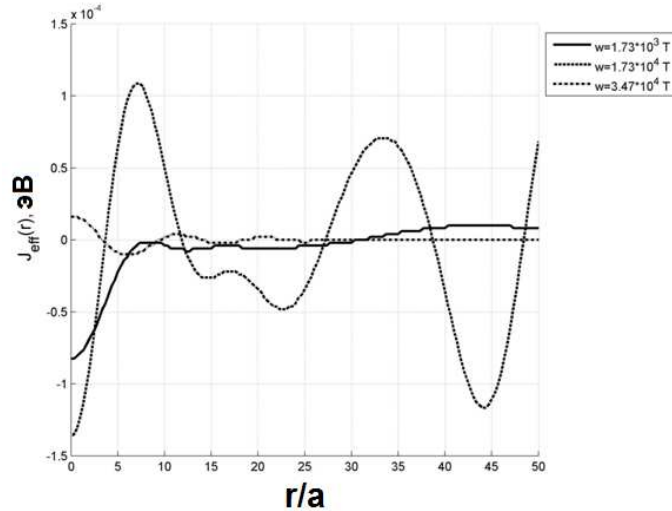
Зависимость распределения энергии обменного взаимодействия от расстояния для различных значений электростатического потенциала представлена на рис. 8.



**Рис. 7.** – Зависимость распределения обменного взаимодействия от расстояния для различных значений электростатического потенциала. Расстояние между локализованными спинами выражается в единицах постоянной решетки,  $a = 2,49 \text{ \AA}$

Из приведенной зависимости видно, что при малых внешних электрических полях косвенное взаимодействие между спинами с расстоянием убывает до нуля, приобретая ферромагнитный характер, а с увеличением поля характер взаимодействия имеет осциллирующий вид, что говорит о возможном чередовании областей ферромагнитной и анти-

ферромагнитной упорядоченности.



**Рис. 8.** – Зависимость распределения обменного взаимодействия от расстояния для различных значений внешнего магнитного поля. Расстояние между локализованными спинами выражается в единицах постоянной решетки,  $a = 2,49 \text{ \AA}$

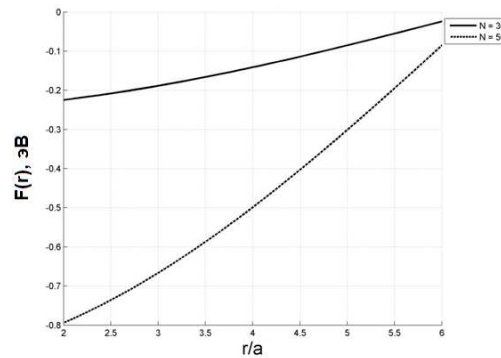
Зависимость распределения обменного взаимодействия от величины магнитного поля аналогична: для малых полей – косвенное взаимодействие спинов убывает с расстоянием, для больших – приобретает периодический характер (рис. 7). Отметим, что данный результат согласуется с результатами по расчету РККИ-взаимодействия и в других средах.

Такое поведение константы косвенного взаимодействия связано с изменением числа электронов проводимости, с увеличением расстояния между примесными спинами. С одной стороны, магнитное поле создает избыток электронов с определенной ориентацией спина, с другой стороны, приложенный к слоям биграфена электростатический потенциал сдвигает уровень Ферми «вверх», увеличивая тем самым число спаренных электронов. Конкуренция этих двух факторов и определяет особенности поведения косвенного взаимодействия. С увеличением расстояния периодически изменяется число спаренных и неспаренных электронов. Поэтому увеличение расстояния между примесными спинами периодически изменяет число неспаренных электронов, посредством которых реализуется косвенное взаимодействие. При относительно больших значениях потенциала ( $\sim 2 \text{ В}$ ) этот эффект проявляется особенно ярко (см. рис. 7). Дальнейшее увеличение межслоевого потенциала приводит к неустойчивости решения, что отражается в увеличении амплитуды осцилляций энергии косвенного обменного взаимодействия. Неустойчивость связана с резонансным характером полученных констант косвенного взаимодействия по отношению к величине индукции внешнего магнитного поля (рис. 8), согласно формуле (9). На наш взгляд, такие решения имеют нефизический смысл и не реализуются в изученной системе.

Рассмотрение РККИ-взаимодействия [9] в примесных квантовых точках графеновой плоскости показало, что в отличие от случая пространственного неограниченного образца РККИ-взаимодействие не носит осциллирующий характер, что связано как с характером электронного спектра системы, так и с ограничением области интегрирования в (9) (рис. 9). По-видимому, это является хорошим примером того, как квантование спектра для графеновых квантовых точек, связанное с ограниченностью в пространстве образца, изменяет характер косвенного взаимодействия.

Следует подчеркнуть, что данная работа проведена впервые. Особенность РККИ-взаимодействия примесных квантовых точек на поверхности двухслойного графена, исследуемого в данной работе, заключается в том, что в связи с ограничением электронного спектра только длинноволновым приближением, характер косвенного взаимодействия

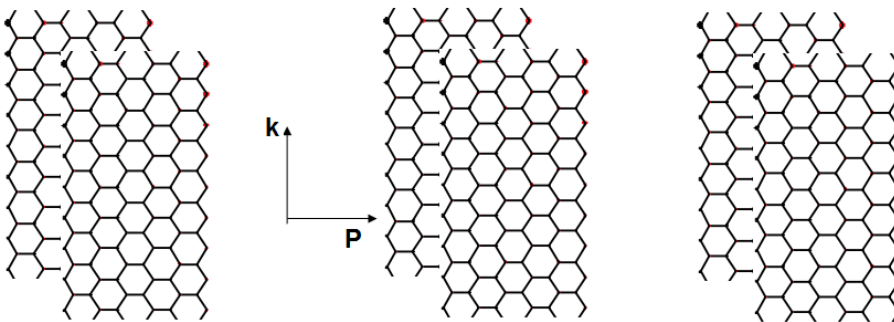
спинов примесных атомов перестает носить осциллирующий характер. Не нарушая общности, в качестве примеси можно использовать атомы щелочных металлов.



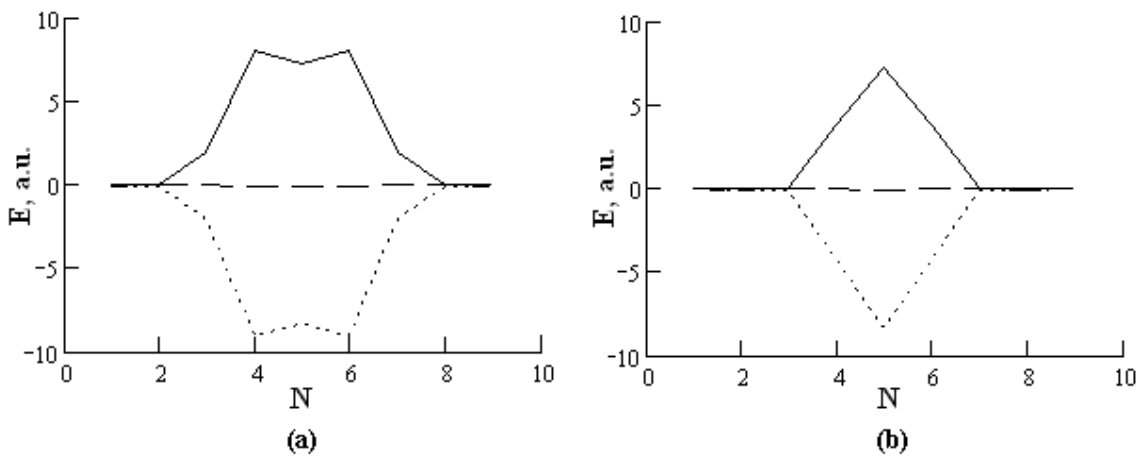
**Рис. 9.** – Распределение косвенного взаимодействия спинов в ансамблях квантовых точек в зависимости от расстояния между ними, выраженного в единицах постоянной решетки для различного количества квантовых точек  $N$

**Глава 4** «Оптические и электрофизические свойства примесных наносистем» посвящена исследованию возможностей распространения оптических импульсов в среде, состоящей из УНТ, графена либо двухслойного графена, называемого биграфен.

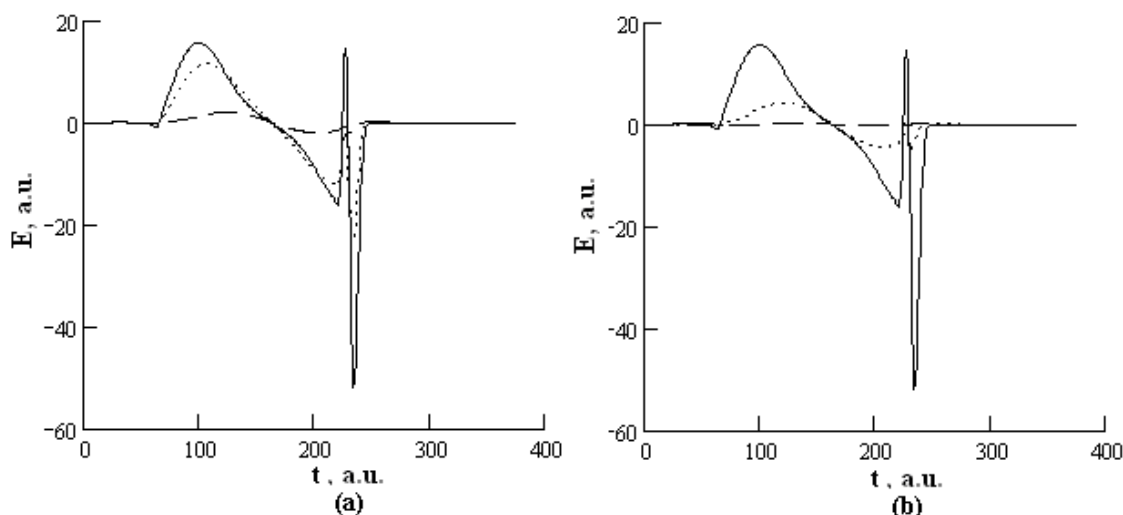
Исследовано прохождение короткого оптического импульса через систему нескольких листов двухслойного примесного графена, рассматриваемых в качестве волноводов (рис.10).



**Рис. 10.** – Геометрия задачи



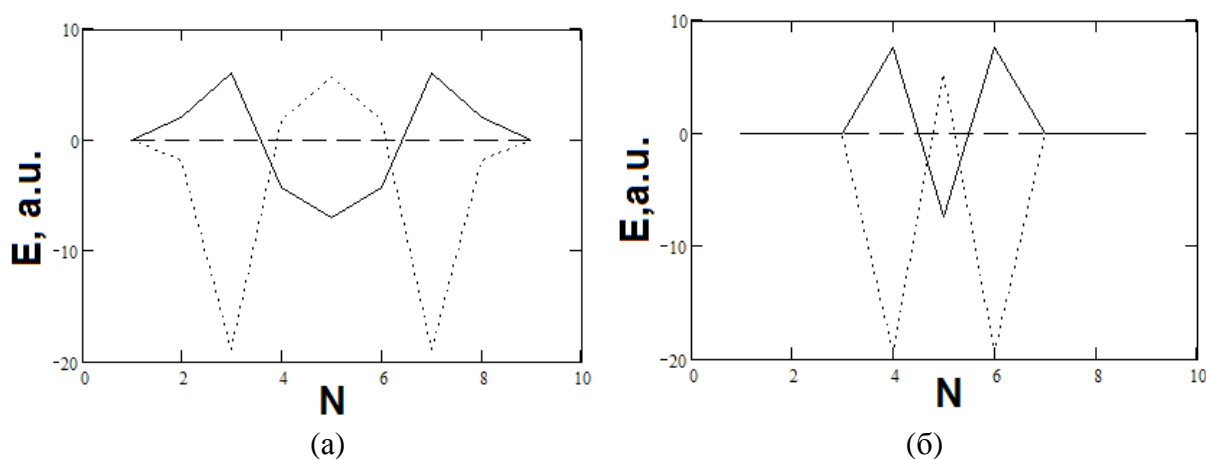
**Рис. 11.** – Зависимость напряженности электрического поля от номера волновода. По оси  $x$  отложен номер волноводов  $N$ , по оси  $y$  – безразмерная величина электрического поля (единица соответствует  $10^8$  В/м). Для сплошной кривой -  $t=130$  (единица соответствует  $3 \cdot 10^{-16}$  с), для точечной кривой  $t=200$ , для пунктирной  $t=260$ ,  $V=3.0$  В а)  $\beta=1$ ; б)  $\beta=3$



**Рис. 12.** – Эволюция электромагнитного поля. По оси x время  $t$  (единица соответствует  $10^{-16}$  с), по оси y обезразмеренная величина электрического поля (единица соответствует  $10^8$  В/м). Для сплошной кривой - номер волновода  $N=5$ , для точечной кривой  $N=6$ , для пунктирной  $N=7$ ,  $V=3.0$  В: а)  $\beta=1$ ; б)  $\beta=3$

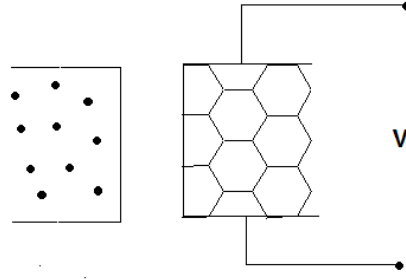
Эволюция распространения импульса представлена на рис. 12. Из приведенных зависимостей видно, что значительное влияние на распределение энергии между волноводами оказывает ширина импульса  $\beta$ . Причем при  $\beta=1$  максимальная по модулю энергия приходится на четвертый и шестой волноводы (рис. 12а) и на центральный волновод при  $\beta=3$  (рис. 12б). Необходимо также отметить симметричный характер зависимости при увеличении момента времени, в который фиксируется положение импульсов, в 2 раза. Данный эффект позволяет сделать вывод о том, что происходит инверсия сигнала.

В случае если в качестве волноводов рассматриваются графеновые наноленты, имеющие конечные размеры в одном измерении, зависимость напряженности электрического поля от номера волновода перестает носить симметричный характер (рис.13).



**Рис. 13.** – Зависимость электрического поля, определяемого потенциалом в уравнении (8) от номера волновода. По оси x номер волноводов  $N$ , по оси y обезразмеренная величина электрического поля (единица соответствует  $10^7$  В/м). Для сплошной кривой –  $t = 130$  (единица соответствует  $10^{-16}$  с), для точечной кривой  $t = 200$ , для пунктирной  $t = 260$ ,  $V=3.0$  В.  $W=30$  нм: а)  $\beta=1$  б)  $\beta=5$

В главе также рассчитан туннельный ток контакта «примесная графеновая нанолента – система квантовых точек» (рис. 14).



**Рис. 14.** – Геометрия задачи

При изучении туннельных эффектов гамильтониан исследуемой системы задается в виде:

$$H = \sum_p E_p^A a_p^+ a_p + \sum_q E_q^B b_q^+ b_q + \sum_{pq} T_{pq} (a_p^+ b_q + b_q^+ a_p), \quad (10)$$

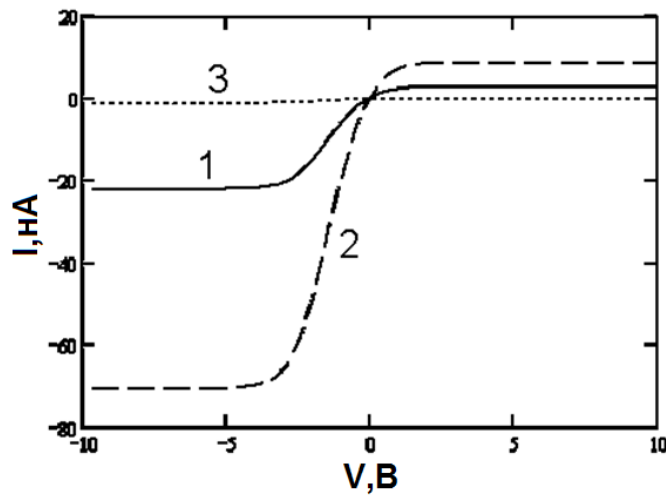
где  $E_p^A$  – электронный спектр графеновой наноленты;  $T_{pq}$  – матричный элемент оператора тунnelирования между состояниями  $p$  и  $q$ ;  $E_q^B$  – электронный спектр системы квантовых точек.

В рамках теории Кубо туннельный ток задается формулой [8]:

$$J = 4\pi e |T|^2 \int_{-\infty}^{\infty} v_A(E + eV) v_B(E) (n_f(E) - n_f(E + eV)) dE, \quad (11)$$

$$v_A(E) = \sum_p \delta(E - E_p^A), \quad v_B(E) = \sum_q \delta(E - E_q^B),$$

где  $\delta(x)$  – дельта функция Дирака,  $v_{A(B)}(E)$  – туннельная плотность состояний;  $n_f(E)$  – равновесное число фермионов с энергией  $E$ .



**Рис. 15.** – Вольтамперная характеристика (ВАХ) туннельного контакта системы графеновая лента-система квантовых точек для разных ширин графеновой ленты: 1 – 30 нм, 2 – 50 нм, 3 – 100 нм

Как видно из рис.16, ВАХ зависит от ширины графеновой ленты, чем шире лента,

тем больше электронных состояний существует, тем больше плотность тока, а при определенном наборе параметров уровни Ферми в обоих контактах примерно одинаковые и ток прекращает течь.

Полученные зависимости могут иметь важные практические приложения при изучении наноконтактов и при конструировании туннельных диодов на основе графеновых нанолент.

**В заключении** приведены результаты диссертационной работы и сформулированы основные выводы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Периодическая модель Андерсона адаптирована к исследованию адсорбции атомарного водорода на проводящих и полупроводниковых углеродных нанотрубках. Изучено изменение зонной структуры проводящих и полупроводниковых углеродных нанотрубок в результате адсорбции атомов водорода. Показано, что в результате адсорбции происходит сдвиг валентной зоны «вверх», как для проводящих, так и для полупроводящих УНТ. Присоединение атомов примеси уменьшает запрещенную зону полупроводящих УНТ. Уменьшение происходит с ростом диаметра нанотрубок. Для фиксированного диаметра нанотрубки изменение ширины запрещенной зоны увеличивается с ростом концентрации примесей. Модель можно применять для исследования адсорбции одновалентных атомов (щелочных металлов) на углеродных нанотрубках и графене.
2. Показано, что при косвенном обменном взаимодействии в примесном биграфене на малых расстояниях предпочтительным является антиферромагнитное упорядочение спинов примесей, а при увеличении расстояния взаимодействие становится ферромагнитным. Увеличение напряженностей электрического или магнитного полей приводит к тому, что характер зависимости косвенного взаимодействия спинов примесей от расстояния становится осциллирующим, что может быть связано с резонансными переходами электронов между расщепленными уровнями. Напротив, для спинов в ансамблях квантовых точек, энергетический спектр которых носит дискретный характер, осциллирующий характер пропадает.
3. При прохождении электромагнитных импульсов через систему нескольких примесных биграфеновых плоскостей возникают пространственно локализованные состояния аналогичные дискретным солитонам. Показано, что при определенном наборе параметров с течением времени происходит инверсия первоначального импульса. С удалением от центрального волновода импульс постепенно угасает. Выявлено, что от параметров примеси характер распространения сигнала практически не зависит.
4. Рассчитаны вольтамперные характеристики контактов «графеновая нанолента – система квантовых точек» с выраженным размерным эффектом. Показано, что величина тока насыщения контакта «графеновая нанолента – система квантовых точек» определяется зонной структурой системы квантовых точек.

## Список цитированной литературы

1. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. – М. : Техносфера, 2003 г. – 336 с.
2. Большов, Л.А. Субмонослойные пленки на поверхности металлов / Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус // Успехи физических наук. – 1977. Т. 122. – Вып. 1. – С. 125 – 158.
3. Изюмов, Ю.А. Магнетизм коллективизированных электронов / Ю.А. Изюмов, М.И. Кацнельсон, Ю.Н. Скрябин. М. : Физматлит, 1994 г. – 368 с.

4. Тябликов, С.В. Методы квантовой теории магнетизма / С.В. Тябликов. – М. : Наука, 1975 г. – 528 с.
5. Лебедев, Н.Г. Физико-химические свойства нанотубулярных систем в кластерных моделях твердых тел.: диссертация ... док. физ.-мат. наук. / Н.Г. Лебедев ИБХФ РАН, 2006. – 302 с.
6. Томилин, О.Б. Адсорбция на графеновой поверхности углеродных нанотрубок и их энергетический спектр / Е.Е. Мурюмин, О.Б. Томилин // Физика твердого тела. – 2006. –Т. 46. – Вып. 3. – С. 563 – 571.
7. Stauber, T. Fermi liquid theory of a Fermi ring / T. Stauber, N. M. R. Peres, F. Guinea, A. N. Castro Neto. Physics Review B. – 2007. –V. 75. – P. 115425.
8. Маделунг, О. Теория твердого тела / О. Маделунг. – М. : Наука, 1980 г. – 416 с.
9. Black-Schaffer A. M. RKKY coupling in graphene / A. M. Black-Schaffer. Physics Review B. – 2010. V. 82. – P. 073409.

### **СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Пак, А.В. Спонтанное поперечное поле в примесном графене / М.Б. Белоненко, Н.Г. Лебедев, А.В. Пак, Н.Н. Янюшкина // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – Вып. 8. – С. 64 – 69.
2. Пак, А.В. Особенности косвенного взаимодействия в примесном бислое графена в рамках s-d модели / М.Б. Белоненко, Н.Г. Лебедев, А.В. Пак // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 8. – С. 1604 – 1608.
3. Пак, А.В. Исследование косвенного взаимодействия в квантовых точках бислоя графена в рамках s-d модели / М.Б. Белоненко, Н.Г. Лебедев, А.В. Пак // Письма в Журнал технической физики. – 2011. – Т. 37. – Вып. 15. – С. 69 – 78.
4. Pak, A.V. Extremely short optical pulse in a system of nanotubes with adsorbed hydrogen / Mikhail B. Belonenko, Alexander S. Popov, Nikolay G. Lebedev, Anastasia V. Pak, Alexander V. Zhukov // Physics Letters A. – 2011. – V. 375. – P. 946.
5. Пак, А.В. Дискретные солитоны в биграфене с адсорбированным атомарным водородом / А.В. Пак, Н.Н. Янюшкина, М.Б. Белоненко, Н.Г. Лебедев, // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т. 75. – Вып. 12. – С. 1765 – 1767.
6. Pak, A.V. Effect of Atomic Hydrogen Concentration in the Study of Adsorption on Graphene / Anastasia Pak, Nikolay Lebedev // Key Engineering Materials. – 2011. – V. 465. – P. 211 – 214.