

ПОНОМАРЁВ Александр Николаевич

**РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ
ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН и ГОУ ВПО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Мельникова Наталия Васильевна

Научный консультант: доктор физико-математических наук,
профессор Егорушкин Валерий Ефимович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Потекаев Александр Иванович

доктор физико-математических наук,
профессор Козлов Эдуард Викторович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского
отделения РАН

Защита состоится «24» ноября 2011 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.267.07 при ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан « » 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
Д. ф.-м. н., профессор

И.В. Ивонин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. В настоящее время углеродные нанотрубки представляют большой практический интерес. Имеется огромное количество экспериментальных данных, требующих анализа и систематизации. Известно, что электрические свойства углеродных нанотрубок (УНТ) зависят от их параметров: диаметра, числа слоёв, хиральности и наличия дефектов. В низкотемпературной области металлизированные УНТ демонстрируют особенности температурного поведения электропроводности, теплопроводности, термоэдс и теплоемкости, аналогичные поведению соответствующих свойств объемных аморфных металлических сплавов.

В обоих случаях низкотемпературное электросопротивление $\rho(T)$ при $T < 50$ К падает с ростом температуры, но в УНТ имеет место большой разброс данных по удельному электросопротивлению – от 10^{-5} Ом·м для тонких пленок многостенных УНТ до 10^{-2} Ом·м для пучков многостенных УНТ (МУНТ), состоящих из 3-6 нанотрубок*. Несмотря на существенные различия абсолютных значений удельного электросопротивления в различных УНТ, их проводимость имеет металлическую природу, поскольку ширина запрещенной зоны нанотрубок не превышает 0,1 эВ.

Теплопроводность $k(T)$ в этом температурном интервале увеличивается и для УНТ также характеризуется большим разбросом значений. Так теплопроводность объемного образца одностенных УНТ (ОУНТ) диаметром 1,4 нм составляет 0,15 Вт/м·К при 40 К. Теплопроводность тканеподобного образца ОУНТ, измеренная вдоль оси трубки (температура отжига 1200°C) при этой же температуре, равна 10 Вт/м·К. Наконец, теплопроводность индивидуальных МУНТ, выращенных при 750 – 900°C, составляет уже 200 Вт/м·К при 40 К**.

В отличие от сопротивления и теплопроводности, низкотемпературная термоэдс УНТ $S(T)$ по порядку величины укладывается в диапазон до 30 мкВ/К, т.е. не имеет разброса значений в несколько порядков для различных нанотрубок. Как и в аморфных металлических системах, термоэдс УНТ почти линейна по температуре и положительна. Вблизи 50 К кривая $S(T)$ имеет излом или максимум с последующим изменением угла наклона по отношению к температурной оси. При этом в УНТ величина термоэдс и угол наклона $S=S(T)$ имеют необычно высокое значение. Кроме того, в образцах с сорбированным кислородом положительная термоэдс после дегазации становится отрицательной***.

Процессы нагрева углеродных нанотрубок обуславливают необходимость теоретического и экспериментального изучения теплоемкости УНТ. Наиболее детальное экспериментальное исследование низкотемпературной теплоемкости проведено для пучков ОУНТ, синтезированных с помощью метода лазерного испарения, и ОУНТ (или их связок), приготовленных методом электрического

* G G. Baumgartner, M. Carrard, L. Zuppiroli, et al. Phys. Rev. B, V55, p. 6704-6707 (1997). J.W. Jang et al. Solid State Communications, V124, p.147–150 (2002). Graugnard E, et al. Phys. Rev. B V64, p. 125407 (2001).

** Hone J, Whitney M, Zettl A. Synthetic Met. V103, p. 2498 (1999). Hone J et al. Phys. Rev. B, V59, p. R2514 (1999). Kim P., McEuen P.L. Phys. Rev. Lett. V87, No 21, p.215502 (2001).

*** W.J. Kong, L. Lu, H.W. Zhu, et al. J. Phys.: Condens. Matter 17 1923-1928 (2005). G.U. Sumanasekera, C.K.W. Adu, S. Fang, P.C. et al. Phys. Rev. Lett. 85 1096-1099 (2000). Kim, L. Shi, A. Majumdar, et al. Phys. Rev. Lett. 87 215502 (2001). M. Tian, F. Li, L. Chen, Z. Mao. Phys. Rev. B 58 1166-1168 (1998).

дугового разряда. При $T < 10\text{K}$ теплоемкость представляется как сумма фононного вклада, пропорционального T^3 и вклада, пропорционального T^α ($\alpha < 1$), который связывают с некими локализованными низкоэнергетическими возбуждениями****. Исследователями подчеркивается, что в настоящее время трудно установить микроскопическую природу этих локализованных низкоэнергетических возбуждений в УНТ. Для выявления их истинной природы необходимы спектроскопические методы, чувствительные к таким низким энергиям возбуждений, поэтому создание теоретической модели, описывающей такие возбуждения и их влияние на электрические свойства, является очень актуальным.

До настоящего времени не было предложено теории, позволяющей из единых физических представлений описать перечисленные выше особенности низкотемпературного поведения электрических и тепловых свойств УНТ. Нами предпринята попытка разработать такую теорию, а также описать сорбционные свойства металлизированных наноструктур. В качестве объекта исследования выбраны УНТ как системы с ближним порядком, физические свойства которых подобны свойствам аморфных металлических систем. Для последних проф. Егорушкиным В.Е. и д.ф.-м.н. Мельниковой Н.В. ранее была построена теория электронного переноса и структурной релаксации на основе концепции динамических концентрационных возбуждений (ДКВ). В диссертации использован аналогичный подход к проблеме электропереноса и тепловых свойств УНТ.

Исходя из изложенного выше, **целью диссертационной работы** является теоретическое исследование сорбционных свойств металлизированных наноструктур, а также построение микроскопической теории низкотемпературных электронных и тепловых транспортных свойств УНТ.

Для достижения этой цели в работе решались следующие задачи:

1. Разработать механизмы и условия химической активности поверхности УНТ, определяющие диссоциацию молекул газа и образование новых химических соединений в углеродных нанотрубках с помощью метода уравнений движения.

2. Построить микроскопическую теорию, позволяющую из единых физических представлений описать особенности низкотемпературного поведения термоэдс, электро- и теплопроводности в «грязных» металлизированных УНТ, где электроны напрямую рассеиваются на структурных дефектах, новых химических связях – статических и оборванных, и на областях ближнего порядка.

3. Разработать теорию низкоэнергетических возбуждений типа ближнего порядка в углеродных нанотрубках и рассчитать их вклад в теплоёмкость УНТ.

Научная новизна.

1. Впервые разработан механизм и условия химической активности поверхности УНТ и проведено исследование микроскопической кинетики многоэлектронной системы при диссоциации и образовании новых структур.

2. Впервые создана теория, позволяющая описать особенности низкотемпературного поведения термоэдс, электро- и теплопроводности в металлизиро-

**** Lasjaunias J. C., Biljakovic K., Monceau P. Nanotechnology. 2003. Vol. 14. Pp. 998-1003. Tian M., Li F., Chen L., Mao Z. Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58, no 3. Pp. 1166-1168. Saito R., Takeya T., Kimura T. et al. Phys. Rev. B. Vol. 57. Pp. 4145-4153 (1998).

ванных углеродных нанотрубках, с учетом многократного упругого рассеяния электронов на структурных дефектах, примесях и новых химических связях (статических и оборванных).

3. Впервые проведено теоретическое исследование низкоэнергетических возбуждений в УНТ и расчет их вклада в теплоемкость. Показано, что тип температурной зависимости теплоемкости определяется типом размерности, которой характеризуются нанотрубки при определенных условиях. При этом амплитуда теплоемкости ДКВ определяется химическим потенциалом этих возбуждений и скоростью звука в нанотрубках.

Научная и практическая значимость.

Научно-практическая ценность работы заключается в разработке теории электропереноса в металлизированных углеродных нанотрубках и построении квантовой теории химической активности нанотрубок. Полученные результаты позволяют понять физическую природу особенностей электронного переноса в исследуемых системах и могут оказаться полезными для интерпретации экспериментальных данных по низкотемпературным электронным транспортным свойствам металлизированных углеродных нанотрубок. В частности, с помощью полученных результатов, возможно оценить концентрацию носителей тока в исследуемых материалах, что является актуальным в процессе их практического применения, например, в наноэлектронике.

Достоверность научных результатов и выводов работы достигается корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, применением современных методов расчета, а также отсутствием расхождения полученных результатов с соответствующими экспериментальными данными, как качественно, так и количественно.

Вклад автора состоит в проведении всех численных расчётов и анализе полученных результатов, формулировке выводов и положений, выносимых на защиту, написании статей совместно с научным руководителем и консультантом по теме диссертации.

Положения, выносимые на защиту:

1. Теория химической активности поверхности УНТ, с помощью метода уравнений движения описывающая механизмы и условия диссоциации молекул газа и образования новых химических связей.
2. Теория электронного переноса в «грязных» металлизированных УНТ, где электроны рассеиваются на структурных дефектах, примесях, новых химических связях – статических и оборванных, и на областях ближнего порядка.
3. Концепция низкоэнергетических возбуждений в УНТ и расчет их вклада в теплоемкость.

Апробация работы. Материалы докладывались и обсуждались на III Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск – 2007); 13-й международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск – 2007); XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург – 2008); Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и

разработке новых материалов (Томск – 2009); 6-ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк – 2009), научной сессии МИФИ-2010 (Москва – 2010), школеконференции молодых ученых, посвященной памяти профессора Ю.А. Дядина «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск – 2010), International Conference on Theoretical Physics «DUBNA-NANO 2010» (Дубна – 2010), Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина (Киев – 2010).

Диссертационная работа частично поддерживалась Российским Фондом Фундаментальных Исследований (2009-2010 гг.), проект № 09-02-99029.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 17 работах. Перечень важнейших из них приведен в конце автореферата.

Структура и объём диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырёх разделов, заключения; всего 131 страница, в том числе 27 рисунков и списка цитируемой литературы из 180 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, дана краткая характеристика современного состояния проблемы, сформулированы цель работы, положения, выносимые на защиту, научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлена структура диссертации.

В первом разделе "Структура, получение, применение и свойства углеродных нанотрубок" изложены методы получения, исследования и область применения углеродных нанотрубок. Показана связь структурного состояния исследуемых систем с особенностями низкотемпературного поведения тепловых и кинетических свойств этих материалов. В заключении раздела сделана постановка задачи исследования.

Второй раздел "Квантовая теория химической активности углеродных нанотрубок" посвящен исследованию механизмов и условий химической активности поверхности УНТ.

Адсорбция газа углеродными нанотрубками благодаря естественному присутствию в них разного рода структурных дефектов может проходить по механизму, предложенному нами в [1] для квантово-механического описания химической активности поверхности переходных металлов. Проведенный в [1] анализ показал, что на первой стадии адсорбции молекул газа затухание электронных состояний металла не играет решающей роли, а диссоциация молекул происходит вследствие резкого увеличения колебательной моды молекул в смешанном состоянии. Такое состояние обусловлено резонансом между частотой собственных колебаний, роль которых играет энергия гибридизации, и частотой вынуждающей силы, равной частоте перехода между молекулярными и d -состояниями поверхности. Эти две величины и положение уровня Ферми определяют барьер диссоциации. В отсутствие резонанса диссоциация не происходит, а сами молекулы могут осаждаться на поверхность. На второй стадии, при образовании новой химической связи, затухание электронных состояний играет доминирующую роль, определяя возможность образования этих связей, которые сопровождаются соответствующей перестройкой атомных конфигураций. Кроме того, при

адсорбции за счет гибридизации и электрон - электронного взаимодействия образуется новое смешанное состояние системы «молекула-подложка», предпереходное к конечному – оксиды, гидриды и пр. Именно из этого состояния диссоциируют молекулы и возникают новые химические связи. Последние появляются в результате релаксации возбужденных электронов атомов газа в частично заселенную поверхностную d -зону. При этом межэлектронное взаимодействие осуществляется не через фононы, а через динамические конфигурационные возбуждения (ДКВ) бозонного типа [1]. Это взаимодействие вносит дополнительную к гибридизации неопределенность в энергии электронов и, наряду с образованием островков новой структуры, может приводить к необычным электронным транспортным свойствам УНТ.

Адсорбция газа в углеродных нанотрубках привлекает внимание исследователей в связи с тем, что она оказывает существенное влияние на электронные свойства этих систем, особенно когда идет речь о кислороде. В полупроводниковых системах типа УНТ адсорбцию следует рассматривать в зависимости от того, каково электронное сродство атомов сорбента. Например, в случае кислорода формируются акцепторные связи, а в случае водорода – донорные. Поэтому в механизме [1] в первом случае вместо d -электронов следует говорить об электронах валентной зоны, а во втором – об электронах зоны проводимости.

Исследуем релаксацию электронов и образование новых химических связей. На данной стадии взаимодействия, когда энергия электронов молекулы ε^0 попадает под уровень ферми (УФ) в область энергии валентных электронов УНТ ε^v , электроны сорбата образуют инверснонаселенные состояния по отношению к незаполненным состояниям УНТ. Следует отметить, что попадание под УФ может быть связано с неопределенностью в энергии, которая возникает вследствие того, что при электронных временах взаимодействия $\sim 10^{-14}$ с, событие взаимодействия локализовано во времени с неопределенностью $\Delta t \sim 10^{-15}$ с. При этом ΔE имеет порядок нескольких электрон-вольт. Это означает, что молекулярные электроны, имеющие энергию $\varepsilon^0 \sim \varepsilon^v$, в силу принципа неопределенности могут находиться в поверхностной зоне металлизированной УНТ.

Для того чтобы процесс осаждения атомов на поверхности был необратим, необходима релаксация инверсно населенных состояний. Изменение населенности естественно приводит к появлению поляризации, которая, в свою очередь, возбуждает более медленные моды в ионной системе. Все эти процессы взаимосвязаны. В данном случае медленная мода – это динамическая конфигурационная волна, формирующая область с новым ближним порядком.

На начальной стадии адсорбции газа наносистемой его молекулы диссоциируют, а затем, осаждаясь, образуют новые химические связи. Это позволяет разбить задачу на две: в первой рассматривать гибридизацию разделенных электронов молекулы и поверхности, а во второй – взаимодействие уже общих электронных состояний с ионами системы УНТ – сорбат.

Для рассмотрения первой стадии используем стандартный гамильтониан в представлении вторичного квантования:

$$H_1 = \sum_{l\sigma} \varepsilon_l^0 c_{l\sigma}^+ c_{l\sigma} + \sum_{m\sigma} \varepsilon_m^v a_{m\sigma}^+ a_{m\sigma} + \sum_{lm\sigma} V_{lm} (c_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} + a_{m\sigma}^+ c_{l\sigma}), \quad (1)$$

где $c_{l\sigma}^+$ ($c_{l\sigma}$) – операторы рождения (уничтожения) электронов молекулы, $a_{m\sigma}^+$ ($a_{m\sigma}$) – операторы рождения (уничтожения) поверхностных валентных электронов металлизированной наносистемы в представлении Ванье, ε^0 и ε^v – соответственно энергии электронов молекулы и валентных электронов УНТ, отсчитанные от уровня Ферми, V_{lm} – матричный элемент гибридизации, m – координаты узлов, занимаемых атомами металлизированной наносистемы, l – позиции атомов адсорбата, σ – спиновый индекс. В общем случае поверхностные состояния ε^0 и ε^v затухают.

На второй стадии состояния в ионной подсистеме определим как динамические возбуждения (ДКВ) атомных конфигураций над основным состоянием – структурой наносистемы. Определим также их взаимодействие с электронами поверхности подобно [1]. Тогда H_2 будет состоять из электронного вклада, вкладов от ДКВ и их взаимодействия с электронами. Для записи H_2 рассмотрим изменения в ионной подсистеме при адсорбции. Определим набор чисел заполнения $c_i(\mathbf{R})$ позиций \mathbf{R} атомами сорта i , их среднее $\langle c_i(\mathbf{R}) \rangle$, равное макроскопической концентрации c_i , и флуктуации концентрации $\delta c_i(\mathbf{R}) = c_i(\mathbf{R}) - c_i$, определяющие образование новой структуры $\sim \langle \delta c_i(\mathbf{R}) \delta c_i(\mathbf{R}') \rangle$. Фурье – образ $\langle \delta c \delta c \rangle_{\mathbf{q}}$ фиксирует поверхностный волновой вектор \mathbf{q} , соответствующий определенному типу структуры наносистемы.

Гамильтониан H_2 в представлении вторичного квантования имеет вид

$$H_2 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{8} c(1-c) \sum_{\mathbf{q}} \{ W(\mathbf{q}) [2b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^+ b_{-\mathbf{q}}^+] - \mu b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} \} + \sum_{\mathbf{kq}} \Delta(\mathbf{q}) [a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{q}} + a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+], \quad (2)$$

где $W(\mathbf{q})$ – Фурье-образ плотности энергии адсорбции, $\Delta(\mathbf{q}) = \sqrt{c(1-c)} \sum_{\mathbf{R}} g(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}}$,

$g(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \frac{z^A}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}$, z^A – заряд иона сорбата в «растворе» наносистема – сорбат, $\varepsilon(\mathbf{k})$ –

электронный спектр системы УНТ – сорбат, μ – химический потенциал элементарных возбуждений, c – микроконцентрация.

Запишем уравнения движения для операторов рождения (уничтожения) $b_{\mathbf{q}}^+$ ($b_{\mathbf{q}}$), операторов электронной поляризации $d_{\mathbf{kq}}$, возникающей вследствие электронных переходов ($d_{\mathbf{kq}} = a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ и $d_{\mathbf{kq}}^+ = a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}}$) и операторов инверсной заселенности $\sigma_{\mathbf{kq}} = a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}$

$$\dot{b}_{\mathbf{q}}^+ = i[H_2, b_{\mathbf{q}}^+], \quad \dot{d}_{\mathbf{kq}}^+ = i[H_2, d_{\mathbf{kq}}^+], \quad \dot{\sigma}_{\mathbf{kq}}^+ = i[H_2, \sigma_{\mathbf{kq}}^+]. \quad (3)$$

После соответствующих преобразований в приближении экспоненциальной релаксации заселенности и отсутствии затухания $b_{\mathbf{q}}^+$, получим:

$$\dot{b}_{\mathbf{q}}^+ = i[2c(1-c)W(\mathbf{q}) - \mu]b_{\mathbf{q}}^+ + i\alpha\Delta(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{kq}}^+ \quad (4.1)$$

$$\dot{d}_{\mathbf{kq}}^+ = (i\omega_{\mathbf{kq}} - \Gamma_{\mathbf{q}})d_{\mathbf{kq}}^+ - i\alpha\Delta(\mathbf{q})\sigma_{\mathbf{kq}} b_{\mathbf{q}}^+, \quad (4.2)$$

$$\dot{\sigma}_{\mathbf{kq}} = -\sigma_{\mathbf{kq}}^0 e^{-t/\tau_{\sigma}}, \quad (4.3)$$

где $\omega_{\mathbf{k}\mathbf{q}} = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}$, $\Gamma_{\mathbf{q}}$ - затухание поляризации за счет взаимодействия с модой $b_{\mathbf{q}}^+$, $\sigma_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^0$ - среднее значение населенности в начале процесса, τ_{σ} - время релаксации населенности. Согласно уравнениям (4.1) - (4.3), поляризация возбуждает моду $b_{\mathbf{q}}^+$, колеблется с частотой $\omega_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$ и затухает за времена $\Gamma_{\mathbf{q}}^{-1}$. Последнее нелинейное слагаемое в правой части (4.2) определяет изменение поляризации за счет изменения населенности и образования новых химических связей.

Выделяя явно временную зависимость $b_{\mathbf{q}}^+ = e^{-i\omega_{\mathbf{q}}t} b_{\mathbf{q}}^+$, $n_{\mathbf{q}} = e^{-i\omega_{\mathbf{q}}t} n_{\mathbf{q}}$, при условии точного резонанса $\omega_{\mathbf{q}} = 2c(1-c)W(\mathbf{q}) - \mu$ после суммирования по \mathbf{k} , из уравнений (4) получаем

$$\dot{b}_{\mathbf{q}}^+ = i\alpha\Delta(\mathbf{q})n_{\mathbf{q}}^0 e^{-i\omega_{\mathbf{q}}t - \Gamma_{\mathbf{q}}t}, \dot{b}_{\mathbf{q}} = -i\alpha\Delta(\mathbf{q})n_{-\mathbf{q}}^0 e^{i\omega_{\mathbf{q}}t - \Gamma_{\mathbf{q}}t}, \quad (5)$$

где $n_{\mathbf{q}}^0$ и $n_{-\mathbf{q}}^0$ - число занятых и незанятых электронных состояний.

Уравнения (4) показывают, что в данном случае именно донорно-акцепторное взаимодействие определяет появление новой химической связи. При этом кроме одноэлектронных характеристик (перенесенного числа электронов и относительного расположения термов $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ и $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$), существенными являются структурные и термодинамические характеристики, а именно, взаимодействие электронов со «связью», степень покрытия поверхности, энергия адсорбции (более точно – поведение потенциальной поверхности при волновых векторах \mathbf{q} , соответствующих данному типу ближнего порядка).

Таким образом, уравнения (4) и (5) связывают электронные, структурные и термодинамические аспекты образования новых химических связей на поверхности при адсорбции.

Проведенный выше анализ показывает, что на первой стадии адсорбции в углеродных нанотрубках затухание электронных состояний не играет решающей роли, а диссоциация молекулы кислорода происходит вследствие резкого увеличения колебательной моды молекул в смешанном состоянии, обусловленной резонансом между частотой собственных колебаний, роль которых играет энергия гибридизации, и частотой вынуждающей силы, равной частоте перехода между молекулярными и валентными электронными состояниями поверхности. Эти две величины и положение уровня Ферми определяют барьер диссоциации. В отсутствие резонанса диссоциация не происходит, а сами молекулы могут осаждаться на поверхность.

В третьем разделе "Низкотемпературные кинетические свойства углеродных нанотрубок" представлена теория, позволяющая описать особенности низкотемпературного поведения термоэдс, электро- и теплопроводности в «грязных» металлизированных углеродных нанотрубках, с учетом многократного упругого рассеяния электронов на структурных дефектах, примесях, новых химических связях (статических и оборванных) и на областях ближнего порядка. Для расчета электронного времени релаксации использована квантово-механическая техника. Низкотемпературные особенности проводимости и теплопроводности углеродных нанотрубок описаны с помощью классических формул Друде и Видемана-Франца, соответственно. Также выяснено, почему элект-

тросопротивление и теплопроводность УНТ характеризуются таким большим разбросом значений, а термоэдс нанотрубок - нет.

В разделе 3.1 показано, что возрастание $S(T)$ в металлизированных УНТ при низких температурах определяется двумя факторами: структурными неоднородностями и изменением электронной структуры, как за счет беспорядка, так и благодаря межэлектронному взаимодействию. Первый фактор существенен в пучках УНТ, а второй – в одностенных нанотрубках. Совместное присутствие этих факторов при низких температурах не дает предпочтений ни туннельному, ни диффузионному механизмам переноса. При этом статические неоднородности и совокупность оборванных связей одинаково важны при рассеянии электронов, формирующих перенос в металлизированных УНТ.

При $T > 50\text{K}$ температурное поведение термоэдс определяется влиянием структурных дефектов на симметричную электрон-дырочную структуру УНТ. При $T < 50\text{K}$ нет однозначности понимания роли различных механизмов влияния дефектов на поведение $S=S(T)$. Нами предложена теория термоэдс в «грязных» металлизированных углеродных нанотрубках, где электроны напрямую рассеиваются на структурных дефектах, примесях, новых химических связях – статических и оборванных, и на областях ближнего порядка.

Введем «поле концентраций», которое позволяет рассматривать «грязную» металлизированную УНТ как систему с примесями, новыми химическими связями и локальными структурными областями с новым ближним порядком. Определим случайное поле сорбированных атомов (для простоты – одного сорта):

$$V(R) = \sum_i c(\vec{R}_i) U(\vec{R}_i - \vec{R}) \quad (6)$$

и взаимодействие электронов с полем (6):

$$H_{\text{int}} = \sum_i \int c(\vec{R}_i) \psi^\dagger(\vec{R}) \psi(\vec{R}) U(\vec{R}_i - \vec{R}) d\vec{R}, \quad (7)$$

где ψ^\dagger и ψ – полевые операторы рождения и уничтожения электронов, c – числа заполнения позиций R атомами сорта i , U – эффективный потенциал.

Будем рассматривать разреженную систему, где c малы и радиус действия потенциала взаимодействия мал по сравнению с расстояниями между атомами. Вычислим усредненную одночастичную функцию Грина (ФГ) электронов в поле (6)

$$G = G_0 + \sum_i G_i^{(1)} + \sum_{ij} G_{ij}^{(2)} + \dots, \quad (8)$$

где G_0 - ФГ свободных электронов.

Запишем (8) в явном виде:

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}') &= G_0(\vec{r}, \vec{r}') + \sum_i c(R_i) \int G_0(\vec{r}, R) U(R - R_i) G_0(R, \vec{r}') dR + \\ &+ \sum_{ij} c(R_i) c(R_j) \int \int G_0(\vec{r}, R) U(R - R_i) G_0(R, R') U(R' - R_j) G_0(R', \vec{r}') dR dR' + \dots = \\ &= G_0 + \sum_i G_i^{(1)} + \sum_{ij} G_{ij}^{(2)} + \dots, \end{aligned} \quad (9)$$

усредняя по конфигурациям и суммируя по i , получаем выражения...

$$\langle G^{(1)}(\vec{p}, \vec{p}') \rangle = ct_0 \delta(\vec{p} - \vec{p}') |G(\vec{p})|^2, \quad (10)$$

$$\langle G^{(2)}(\vec{p}, \vec{p}') \rangle_{i=j} = ct_0^2 G_0^2(\vec{p}) \delta(\vec{p} - \vec{p}') \int G_0(\vec{p}_1) \frac{d\vec{p}_1}{(2\pi)^3}, \quad (11)$$

$$\langle G^{(2)}(\vec{p}, \vec{p}') \rangle_{i \neq j} = c^2 t_0^2 G_0^3(\vec{p}) \delta(\vec{p} - \vec{p}') + \\ + t_0^2 G_0(\vec{p}) G_0(\vec{p}') \int \langle C(\vec{p} - \vec{p}_1) C(\vec{p}_1 - \vec{p}') \rangle G_0(\vec{p}_1) \frac{d\vec{p}_1}{(2\pi)^3}. \quad (12)$$

Выражения (10), (11) и первое слагаемое в правой части уравнения (12) совпадают с соответствующими выражениями для металла с примесью. При этом выражение (11) описывает повторное рассеяние на одном и том же узле, пропорциональное c , а (12) описывает один акт рассеяния на двух узлах. Второе слагаемое в правой части (12) отвечает за новые химические связи и структурные неоднородности. Для упрощения будем считать рассеяние упругим, когда $\vec{p} = \vec{p}'$. Тогда это слагаемое примет вид

$$t_0^2 G_0^2(\vec{p}) \int \langle |C(\vec{p} - \vec{p}_1)|^2 \rangle G_0(\vec{p}_1) \frac{d\vec{p}_1}{(2\pi)^3}. \quad (13)$$

Чтобы получить в явном виде электронное время релаксации τ , вычислим собственно-энергетическую часть Σ ($\frac{1}{2\tau} = -\text{Im}\Sigma$). Опуская в уравнениях (10) - (12) добавки в химический потенциал, в первом порядке по Σ в ФГ, получаем

$$\Sigma = ct_0^2 \delta(\vec{p} - \vec{p}') \int G_0(\vec{p}_1) \frac{d\vec{p}_1}{(2\pi)^3} + t_0^2 \int \langle |c(\vec{p} - \vec{p}_1)|^2 \rangle G_0(\vec{p}_1) \frac{d\vec{p}_1}{(2\pi)^3}. \quad (14)$$

Используем для $\langle |c(\vec{k})|^2 \rangle$ следующее выражение:

$$\langle |c(\vec{k})|^2 \rangle = \frac{c(1-c)}{N} \sum_{i=1}^N \alpha_i \cos \vec{k}\vec{R}_i, \quad (15)$$

где α_i – параметры ближнего порядка, \vec{R}_i – положение атомов, N – количество атомов в области структурной неоднородности.

С помощью (15) второй интеграл в правой части (14) легко вычислить явно, что дает $\Sigma = \Sigma(\vec{p}, \varepsilon)$. В результате после интегрирования по \vec{p}_1 получим

$$\Sigma = -i\pi v_0 c t_0^2 \left(1 + \langle |c(\vec{p})|^2 \rangle \right) \text{sign}\varepsilon = \frac{i}{2\tau(\vec{p})} \text{sign}\varepsilon, \quad (16)$$

По виду выражение для Σ совпадает с Σ для металлов с примесью с $1/\tau$, равным первому слагаемому в (16). В нашем случае $\tau = \tau(\vec{p})$. Подставляя в (16) $\langle |c(\vec{p})|^2 \rangle$, получим

$$\frac{1}{2\tau(\vec{p})} = \pi v_0 c t_0^2 \left(1 + \frac{1-c}{N} \sum_{i=1}^N \alpha_i \cos \vec{p}\vec{R}_i \right). \quad (17)$$

Поскольку α_i определяется по координационным сферам, то в дальнейшем уместно провести усреднение по углам вектора \vec{p} . Получим следующее выражение для обратного времени релаксации электрона с энергией ε :

$$\frac{1}{2\tau} = \frac{1}{2\tau_{np}} + 4\pi^2 U_0^2 m c (1-c) \frac{x}{N} \sum_{i=1}^N \alpha_i \quad (18)$$

Первое слагаемое в выражении (18) совпадает с обратным временем релаксации, рассчитанным с учетом многократного упругого рассеяния электронов на

примесях *****. Второе слагаемое соответствует вкладу многократного упругого рассеяния электронов на ближнеупорядоченных областях.

Проведя в (18) замену $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_m = \pi T(2m+1)$ и положив $m=0$, получим:

$$\tau^{-1} = 4\pi^2 U_0^2 c(1-c) v_0 (1 + BT^{1/2}), \quad (19)$$

где $B = \frac{2\sqrt{2\pi}(1-c)}{v_0 N} m^{3/2} \sum_{i=1}^N \alpha_i$.

Следует отметить, что при низких энергиях время жизни электронов, рассеивающихся на оборванных связях, $\sim \varepsilon$, что оставляет открытым вопрос о существовании «ферми-жидкости» в рассматриваемых системах. В этом случае рассеяние электронов на «динамических неоднородностях» может более соответствовать латтинжеровой жидкости.

Для расчета соответствующего одноэлектронного вклада в термоэдс мы воспользовались формулой Мотта, определяющей зависимость этой величины от времени релаксации $\tau(\varepsilon)$:

$$S(T) = \frac{k_B^2 \pi^2}{3|e|} T \left(\frac{\partial \tau^{-1} / \partial \varepsilon}{\tau^{-1}} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F}. \quad (20)$$

Подставив в (20) выражение для времени релаксации, после усреднения по углам вектора \mathbf{p} и при малых p получаем:

$$S(T) = -\frac{k_B^2 \pi}{6|e|\hbar^2} \frac{m(1-c)}{Nk_0^2} \sum_i \alpha_i T, \quad (21)$$

где m – эффективная масса электрона, N – количество атомов в области структурной неоднородности

Из выражения (21) следует:

1. Рассеяние электронов на точечных примесях вклада в термоэдс не дает.
2. При рассеянии электронов на статических структурных неоднородностях величина и наклон $S(T)$ определяются не параметрами электронной структуры, а размерами областей неоднородности – структурным состоянием материала.
3. Термоэдс положительна при $\sum_{i=0}^N \alpha_i < 0$, т.е. в областях неоднородности, где ближайшими соседями являются разноименные атомы (в случае УНТ – внедренные атомы). Таким образом, знак термоэдс в данном случае определяется не знаком носителя (электрон или дырка), а геометрией локальных структурных образований.
4. Величина термоэдс различных УНТ коррелирует с размерами образцов (диаметром). Из рисунка 1 хорошо видно, что чем больше поперечный размер образца, тем выше значение термоэдс.
5. Зависимость одноэлектронной термоэдс только от структурных характеристик материала указывает на возможность превалирующего влияния физической, а не химической сорбции.

***** Gor'kov L.P., Larkin A.I., Khmel'nitsky D.E. JETP Lett. V 30, № 4. 228-232 (1979).

6. Изменение знака термоэдс УНТ при сорбции-десорбции кислорода может быть связано с геометрией новой структуры, а именно, при $\alpha_i > 0$ $S(T) < 0$, и наоборот. Изменение знака термоэдс изменяет и знак ее производной, что согласуется с экспериментальными данными. При наличии в структуре УНТ атомов другого сорта (например, кислорода) возможно формирование структурных неоднородностей с отрицательным параметром ближнего порядка. Тогда термоэдс будет положительной. При дегазации α_i меняет знак, и термоэдс становится отрицательной, что соответствует экспериментальным данным.
7. При малых c зависимость термоэдс от концентрации $\sim (1-c)$ слаба, но чем больше c , тем меньше $|S|$.
8. Изгиб или максимум в температурной зависимости термоэдс (рис 1) вблизи 50К могут быть обусловлены тем, что при данной температуре образуется устойчивая область структурных неоднородностей в материале - мезоскопический «фазовый переход I рода». Изменение наклона $S(T)$ может быть связано и с увеличением числа параметров $\alpha_i > 0$ в (2) с повышением температуры. Так при $T < T_0$ $\alpha_i < 0$ и $S > 0$ с большими значениями S и ее производной $\partial S / \partial T$, а при $T > T_0$ кроме $\alpha_i < 0$ появляются $\alpha_i > 0$, что уменьшает значение S и $\partial S / \partial T$, приводя к уменьшению угла наклона кривой $S(T)$.

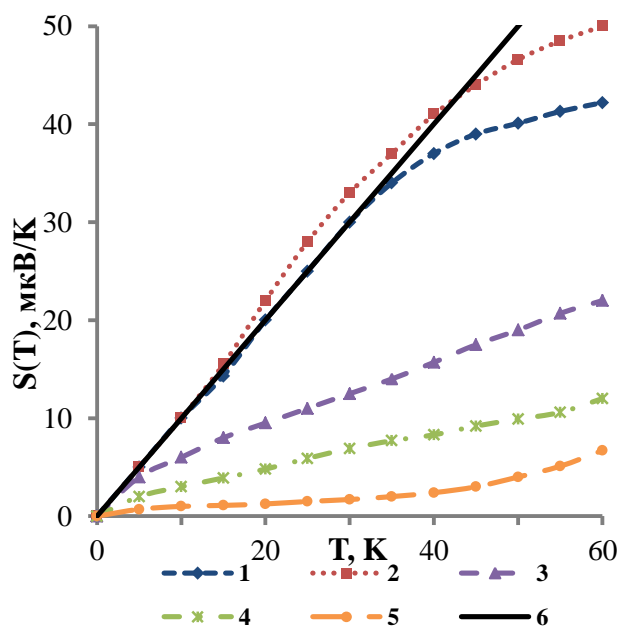


Рис.1. Температурная зависимость термоэдс для пучков одностенных нанотрубок диаметром $5 \cdot 10^{-6}$ м и длиной 10^{-3} м (кривые 1,2), пучков УНТ диаметром 10^{-8} м и длиной 10^{-3} м (кривая 3), многостенной нанотрубки диаметром 10^{-8} м и длиной $2.5 \cdot 10^{-6}$ м (кривая 4), пучков УНТ диаметром 10^{-8} м и длиной 10^{-3} м (кривая 5) [W.J. Kong, L. Lu, H.W. Zhu, et al. *J. Phys.: Condens. Matter* 17 1923-1928 (2005). G.U. Sumanasekera, S.K.W. Adu, S. Fang, P.C. et al. *Phys. Rev. Lett.* 85 1096-1099 (2000). Kim, L. Shi, A. Majumdar, et al. *Phys. Rev. Lett.* 87 215502 (2001). M. Tian, F. Li, L. Chen, Z. Mao. *Phys. Rev. B* 58 1166-1168 (1998)] и кривая 6 соответствует полученной температурной зависимости $S(T)$.

Важно, что термоэдс различных УНТ не зависит от концентрации носителей тока, в отличие от сопротивления и теплопроводности. Все остальные величины,

входящие в формулу (21), не могут менять значение термоэдс на несколько порядков.

В разделе 3.2 показано, что низкотемпературные особенности электропроводности и теплопроводности углеродных нанотрубок могут быть описаны с помощью классических формул Друде и Видемана-Франца. При этом электронное время релаксации получено с помощью квантово-механической техники, с учетом многократного упругого рассеяния электронов на примесях и областях структурных неоднородностей, формирующихся в нанотрубках в процессе их приготовления.

Для описания электропроводности УНТ воспользуемся классической формулой Друде

$$\sigma = \frac{e^2 \tau n}{m}, \quad (22)$$

где e и m - заряд электрона и масса электрона, соответственно, n - число носителей тока, и, наконец, τ - электронное время релаксации, рассчитанное выше.

Тогда проводимость рассматриваемой системы определяется выражением

$$\sigma(T) = \frac{ne^2}{4\pi^2 c U_0^2 m v_0} \frac{1}{1 + BT^{1/2}}, \quad (23)$$

где n - концентрация носителей.

Оценив выражение (23), получим $\sigma(T) = \frac{7,1 \cdot 10^{-22}}{1 - 0,08T^{1/2}} n$. Следовательно, удельное сопротивление

$$\rho = \frac{4\pi^2 c U_0^2 m v_0}{ne^2 \hbar} (1 + BT^{1/2}) = 0,6 \cdot 10^{21} \frac{1 - 0,08T^{1/2}}{n} \text{ Ом} \cdot \text{м}, \quad (24)$$

Рассчитанная температурная зависимость электропроводности приведена на рис. 2,3. Из этих рисунков видно, что нам удалось достичь удовлетворительного качественного и количественного согласия экспериментальных и теоретических данных при определенных значениях концентрации носителей.

По закону Видемана-Франца электронная теплопроводность и электропроводность в металлической системе с упругим электронным рассеянием связаны соотношением

$$\chi(T) = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} T \sigma(T). \quad (25)$$

Подставив (23) в (25), получим

$$\chi(T) = \frac{k_B^2}{12cU_0^2 m v_0} n \frac{T}{1 - BT^{1/2}}, \quad (26)$$

где множитель перед концентрацией носителей $\frac{k_B^2 \hbar}{12cU_0^2 m v_0} \approx 4,36 \cdot 10^{-29} \text{ Вт} \cdot \text{м}^2 \text{ К}^{-2}$.

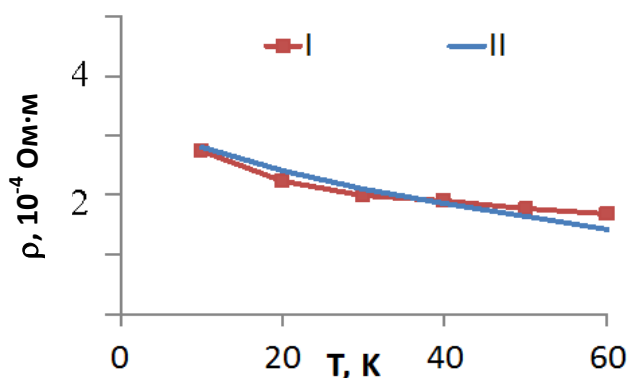


Рис. 2. Кривая I – температурная зависимость удельного сопротивления для тонких пленок УНТ толщиной 0,5 – 10 мкм (диаметр нанотрубок ~ 10 нм) [G G. Baumgartner, M. Carrard, L. Zuppiroli, et al. *Phys. Rev. B*, V55, p. 6704-6707 (1997)] и кривая II соответствует рассчитанному сопротивлению для $n \sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$

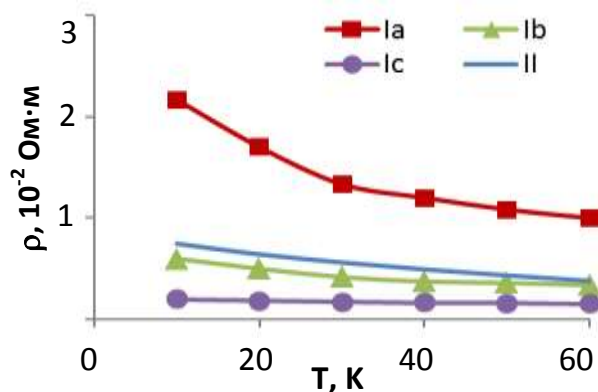


Рис. 3. Кривые Ia,b,c – температурная зависимость удельного сопротивления МУНТ, отожженных при 690°C (пучки из 3-6 нанотрубок, диаметр жгута около 40-50 нм, диаметр трубки в жгуте ~ 7 нм) [Graugnard E, et al. *Phys. Rev. B* V64, p. 125407 (2001)] и кривая II - рассчитанное при $n \sim 10^{21} \text{ м}^{-3}$ сопротивление

Таким образом, при 50K $\chi(T) \propto 260 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что вполне удовлетворительно количественно согласуется с экспериментальными данными, если $n \sim 0.5 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$ (плотность носителей в металле). На рис.4-5 приведены температурные зависимости электронной теплопроводности, рассчитанной с помощью выражения (26), и соответствующие экспериментальные данные. Из рисунков видно, что качественно и количественно полученные нами теоретические кривые теплопроводности $\chi(T)$ соответствуют экспериментально наблюдаемым зависимостям теплопроводности от температуры при различных значениях плотности носителей. При этом наилучшее согласие достигается в области температур $T < 45\text{K}$.

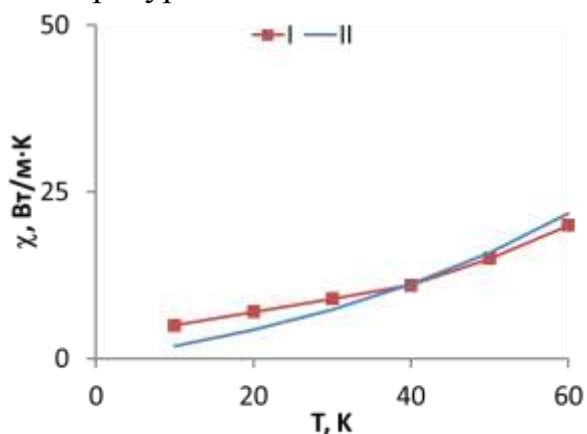


Рис. 4. Кривая I – теплопроводность тканеподобного образца ОУНТ [Hone J. *Phys. Rev. B*, V59, p. R2514 (1999)], измеренная вдоль оси трубки и II – электронная теплопроводность, рассчитанная для $n \sim 3 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$.

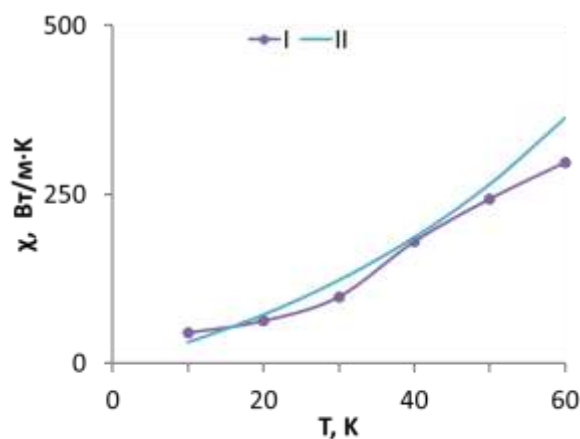


Рис. 5. Кривая I - теплопроводность индивидуальных МУНТ [Kim P., McEuen P.L. *Phys. Rev. Lett.* V87, No 21, p.215502 (2001)] и II – электронная теплопроводность, рассчитанная для $n \sim 0.5 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$.

Если же реальная концентрация носителей меньше на несколько порядков, чем мы предположили в наших расчетах, то полученная нами электронная теплопроводность будет на три порядка ниже, чем обнаруженная

экспериментально. Следовательно, основной вклад в теплопроводность должна давать ее фононная составляющая.

Результаты проведенных расчетов показали, что низкотемпературное поведение электросопротивления и теплопроводности может определяться упругим электронным рассеянием на областях ближнего порядка. При этом для величины сопротивления и теплопроводности определяющей является концентрация носителей тока, а значение термоэдс от концентрации вообще не зависит. Именно поэтому в экспериментальных работах и существует такой разброс данных по значениям удельного электросопротивления и теплопроводности. К сожалению, мы не имеем экспериментальных данных по этим характеристикам для одних и тех же нанотрубок. А это позволило бы нам определить концентрацию носителей в этих системах и понять, насколько точно нам удалось описать особенности электронного переноса в УНТ.

В четвертом разделе «Низкотемпературная теплоемкость углеродных нанотрубок» проведено теоретическое исследование низкоэнергетических возбуждений в УНТ и расчет их вклада в теплоемкость.

Процессы возможного теплопереноса и нагрева углеродных нанотрубок обуславливают необходимость теоретического и экспериментального изучения такого физического свойства, как теплоемкость УНТ. Наиболее детальное экспериментальное исследование низкотемпературной теплоемкости проведено для пучков одностеночных УНТ, синтезированных с помощью метода лазерного испарения (LV), и одностеночных УНТ (или их связок), приготовленных методом электрического дугового разряда (AD) (рис. 6).

При $T < 10\text{K}$ теплоемкость представляется как сумма фононного вклада, пропорционального T^3 и вклада, пропорционального T^α ($\alpha < 1$), обусловленного некими локализованными низкоэнергетическими возбуждениями, названными двухуровневыми системами или туннельными состояниями, которые были введены ранее для описания свойств аморфных диэлектриков. Действительно, он появляется в той же температурной области. Однако, его амплитуда обычно в 20-40 раз больше, чем в стеклах, но вполне сравнима с теплоемкостью в пористых материалах на основе углерода, которая также линейна (или почти линейна) по температуре и имеет зависимость типа $0,051T$ мДж/гК.

Исследователями подчеркивается, что в настоящее время трудно установить микроскопическую природу локализованных низкоэнергетических возбуждений в УНТ. Для выявления их истинной природы необходимы спектроскопические методы, чувствительные к таким низким энергиям возбуждений. К сожалению, пока таких технологий не существует.

Введением низкоэнергетических возбуждений ДКВ мы учитываем особенности структуры УНТ, содержащей различного рода дефекты, примеси атомов катализатора и т.д. Диагонализовав гамильтониан ДКВ, мы получим энергетический спектр этих возбуждений и, следовательно, сможем рассчитать теплоемкость ДКВ.

Поскольку нанотрубки проявляют себя в различных ситуациях как системы с размерностью 1D и 2D, а в случае, когда идет речь о пучках нанотрубок, то и с

3D-размерностью, то мы должны рассмотреть ситуации, когда реализуются все три типа размерностей.

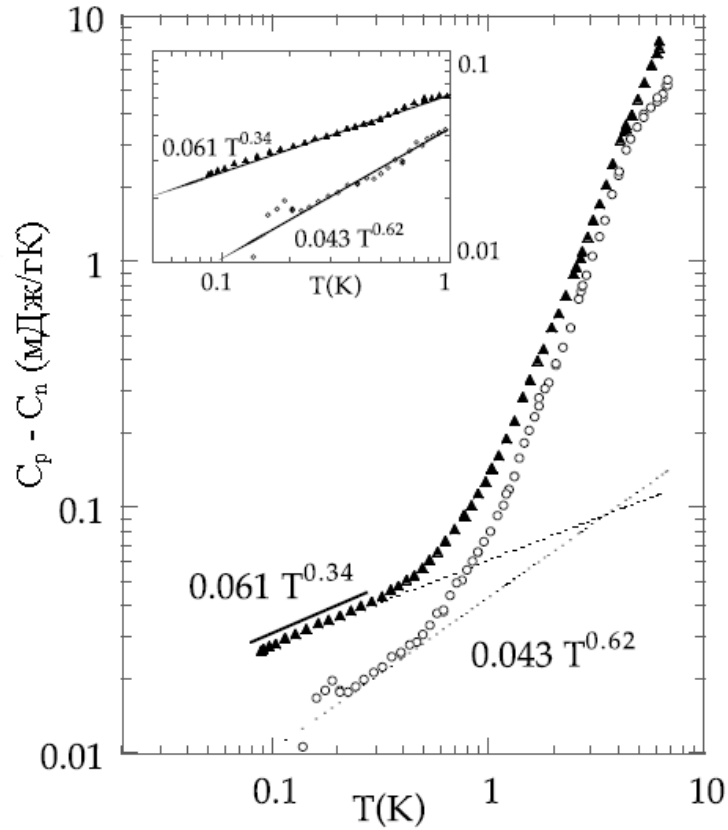


Рис.6. Вибрационная теплоемкость пучков одностеночных УНТ, приготовленных с помощью метода лазерного испарения (o), и одностеночных УНТ (или их связок), приготовленных методом электрического дугового разряда [Tian M., Li F., Chen L., Mao Z. *Phys. Rev. B. Vol. 58, no 3. Pp. 1166-1168 (1998)*].

Общая формула для нахождения теплоемкости, как известно из термодинамики, имеет вид:

$$C_{ДКВ} = \left(\frac{\partial E_{ДКВ}}{\partial T} \right). \quad (27)$$

Выражения энергии для каждой из размерностей отличается только степенью k под интегралом. Нулевая степень для 1D случая, первая для 2D и вторая для 3D соответственно. Таким образом, выражение энергии в общем виде для каждой из размерностей выглядит следующим образом:

(1D) случай:

$$E_{ДКВ} = \sum_k E_k = \int_0^{\infty} dk \frac{\xi_k}{e^{(\xi_k - \mu)/2T} - 1}. \quad (28)$$

(2D) случай:

$$E_{ДКВ} = \sum_k E_k = \int_0^{\infty} k dk \frac{\xi_k}{e^{(\xi_k - \mu)/2T} - 1}. \quad (29)$$

(3D) случай:

$$E_{ДКВ} = \sum_k E_k = \int_0^{\infty} k^2 dk \frac{\xi_k}{e^{(\xi_k - \mu)/2T} - 1}. \quad (30)$$

Результат значений интегралов, приведенных выше, будет зависеть от значения ξ_k . Определим, какие значения она может принимать. Сама функция, как оказалось, имеет вид:

$$\xi_k = \sqrt{\mu^2 - \mu c(1-c)W(k)}. \quad (31)$$

Таким образом, в зависимости от того, какой размерностью обладают нанотрубки, теплоемкость ДКВ при низких температурах может характеризоваться сублинейной и линейной температурной зависимостью, а также может подчиняться почти кубическому закону, как и фононная теплоемкость. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, где теплоемкость имеет зависимость $C(T) \sim T^\alpha$, где значения $\alpha \leq 1$ или $2 < \alpha \leq 3$.

Поведение низкотемпературной теплоемкости нанотрубок несколько отличается от поведения теплоемкости в аморфных системах. В последних наблюдается линейный и кубический тип температурной зависимости теплоемкости в области низких температур, а в УНТ экспериментально наблюдаются ещё и сублинейный тип зависимости теплоемкости от температуры. Из полученных результатов следует, что температурная зависимость теплоемкости определяется типом размерности, которой характеризуются нанотрубки, при этом амплитуда теплоемкости ДКВ определяется химическим потенциалом этих возбуждений и скоростью звука в нанотрубках.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Разработан механизм и условия химической активности поверхности углеродных нанотрубок. Показано, что на первой стадии адсорбции в нанотрубках затухание электронных состояний не играет решающей роли, а диссоциация молекулы кислорода происходит вследствие резкого увеличения колебательной моды молекул в смешанном состоянии, обусловленной резонансом между частотой собственных колебаний, роль которых играет энергия гибридизации, и частотой вынуждающей силы, равной частоте перехода между молекулярными и валентными электронными состояниями поверхности. Эти две величины и положение уровня Ферми определяют барьер диссоциации. В отсутствие резонанса диссоциация не происходит, а сами молекулы могут осаждаться на поверхность.

2. Создана теория, позволяющая описать особенности низкотемпературного поведения электронных и тепловых транспортных свойств в «грязных» металлизированных углеродных нанотрубках. Показано, что низкотемпературное поведение термоэдс, электро- и теплопроводности в УНТ может определяться упругим электронным рассеянием на ближнеупорядоченных областях. При этом для величины сопротивления и теплопроводности определяющей является концентрация носителей тока, а для термоэдс это не важно.

3. Проведено теоретическое исследование низкоэнергетических возбуждений в УНТ и расчет их вклада в теплоемкость. Из полученных результатов следует, что температурная зависимость теплоемкости определяется типом размерности, которой характеризуются нанотрубки при определенных условиях. При этом амплитуда теплоемкости ДКВ определяется химическим потенциалом этих возбуждений и скоростью звука в нанотрубках.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Егорушкин В.Е., Кулькова С.Е., Мельникова Н.В., Пономарев А.Н. Квантовой теории химической активности поверхности переходных металлов. ЖЭТФ. 2005. Т. 128, № 2(8). С. 403-410.
2. Egorushkin V. E., Mel'nikova N. V., Ponomarev A. N. The role of structural inhomogeneities in the temperature behavior of the thermopower in metallized nanotubes with impurities // Russian Physics Journal. 2009. Vol. 52. Pp. 252-264.
3. Egorushkin V. E., Melnikova N. V., Ponomarev A. N., et al. Anomalous thermal conductivity in multiwalled carbon nanotubes with impurities and short-range order // J. Physics: Conference Series. 2010. Vol. 248. Pp. 012005-1-012005-8.
4. Egorushkin V., Mel'nikova N., Ponomarev A., et al. Low-temperature peculiarities of electron transport properties of carbon nanotubes // Journal of Materials Science and Engineering. 2011. Vol. 1, no.2. Pp. 161-167
5. Егорушкин В. Е., Мельникова Н. В., Пономарев А. Н. Адсорбция газа и образование новых соединений в углеродных нанотрубках // Труды III Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем», Россия, Томск: 2007. С. 203-206.
6. Егорушкин В. Е., Мельникова Н. В., Пономарев А. Н. Низкотемпературная термоэдс «грязных» металлических углеродных нанотрубок // Труды XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Россия. Екатеринбург: 2008. Том 1. С. 188-191.
7. Егорушкин В. Е., Мельникова Н. В., Пономарев А. Н. Низкотемпературная теплоемкость металлизированных углеродных нанотрубок // Международная конференция по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов. Тезисы докладов, Россия, Томск: 2009. С. 230-233.
8. Egorushkin V. E., Melnikova N. V. and Ponomarev A. N. Oxygen adsorption in carbon nanotubes // International Conference on Theoretical Physics «DUBNA-NANO 2010». Book of abstracts, Russia, Dubna: 2010. Pp. 128-128.
9. Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Ponomarev A.N., et al. Anomalous thermal conductivity in multiwalled carbon nanotubes with impurities // International Conference on Theoretical Physics «DUBNA-NANO 2010». Book of abstracts, Russia, Dubna: 2010. Pp. 135-135.
10. Егорушкин В. Е., Мельникова Н. В., Пономарев А. Н. и др. Низкотемпературная теплопроводность металлизированных многостенных углеродных нанотрубок // Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина. Сборник тезисов, Киев: 2010, С. 35-35.
11. Егорушкин В.Е., Мельникова Н.В., Пономарёв А.Н. Бобенко Н.Г. Низкотемпературное поведение кинетических свойств углеродных нанотрубок // Труды научной сессии МИФИ-2011. Т.2 Фундаментальные проблемы науки. Россия, Москва: 2011. С. 65-66.

Подписано в печать 17.10.2011 г.
Формат 60×84/16. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 1,86. Тираж 120 экз.

Отпечатано в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН
634021, г. Томск, пр. Академический, 2/4.