

ИНСТИТУТ БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. Н.М. ЭМАНУЭЛЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

Лаборатория акустической микроскопии

На правах рукописи  
УДК 538.95

**СОРОКИН Павел Борисович**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НОВЫХ  
НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

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

**Москва - 2007**

Работа выполнена в лаборатории акустической микроскопии Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии наук.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор  
Чернозатонский Леонид Александрович,

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор  
Беляков Владимир Алексеевич  
кандидат физико-математических наук,  
Станкевич Иван Вячеславович

Ведущая организация: Институт спектроскопии РАН

Защита состоится 28 мая 2007 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета К 002.023.02 в Физическом Институте им. П.Н. Лебедева: г. Москва, Ленинский проспект 53.

Отзывы в двух экземплярах с заверенными подписями просим выслать ученому секретарю диссертационного совета К 002.023.02 по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект 53, Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического института имени П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Автореферат разослан «    »                    2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

Чуенков В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В последние годы одной из наиболее бурно развивающихся областей науки является физика и химия наноструктур. Объекты с размером порядка нанометра часто проявляют уникальные свойства - сверхпроводимость, сверхпрочность и пр. Среди наноструктур наибольший интерес вызывают прежде всего объекты, основанные на углероде – фуллерены, углеродные нанотрубы (УНТ) и графены. Они обладают не только уникальной геометрической структурой, но и интересными механическими и электрическими свойствами.

Углеродные нановолокна были получены еще в 1952 году, но, хотя открытию УНТ уже более пятидесяти лет, их интенсивные исследования начались только в последнее десятилетие прошлого века после получения Ииджимой электронных фотографий многослойных УНТ. Действительно, лишь в последнее время появились адекватные экспериментальные и теоретические методы исследования данных структур (электронная микроскопия сверхвысокого разрешения и квантово-химические методы расчета).

После 1991 г. количество работ, посвященных исследованию нанотубулярных структур, увеличивается экспоненциально. Закономерен вопрос о возможности существования неуглеродных нанотруб. Действительно, атомная плоскость гексагональной симметрии, при «теоретическом» сворачивании которой получается УНТ, может состоять не только из углерода. Известно достаточно много различных соединений, одной из фаз которых является лист наподобие графитового. Были экспериментально обнаружены различные соединения, имеющие нанотубулярную форму. Эти нанотрубы (НТ) состоят, главным образом, из соединений атомов, принадлежащих второму или третьему периоду периодической таблицы Менделеева (BN, WS<sub>2</sub>, MgB<sub>2</sub> и т. п.).

Представление о масштабах и динамике развития работ по неорганическим нанотрубам могут дать сведения об общем числе публикаций, представленных в базе данных Международного института научной информации (ISI).

Число публикаций о неуглеродных нанотрубках за период с 1991 по 2004 гг.

<b>1991</b>	<b>1992</b>	<b>1993</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>	<b>1996</b>	<b>1997</b>
2	6	46	129	165	221	318
<b>1998</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>
507	706	1008	1357	2141	2910	2621

Нанотрубы уже сейчас применяются в различных областях науки, техники и технологий. Так, например, разработаны одноэлектронные полевые транзисторы, нанодиоды, химические сенсоры, материалы для катодов рентгеновских трубок, иглы для атомного силового микроскопа, и др.

Кроме нанотруб, совсем недавно А.К. Геймом, К.С. Новосёловым и др. [1] были получены новые низкоразмерные наноструктуры – графены, обещаю-

шие стать одним из основных элементов наноэлектроники. Графен – это отдельный графитовый лист атомарной толщины, уникальные квантовые свойства которого позволяют говорить о его большой перспективности в нанотехнологии.

В связи с увеличением возможностей компьютерной техники стало возможным использовать теоретические квантово-химические методы расчета (методы Хартри—Фока, функционала электронной плотности и т. п.) для получения широкого спектра свойств наноструктур практически любого состава. Следует заметить, что именно проведение «теоретических экспериментов» позволило предсказать многие свойства нанотруб (например, такие, как их уникальная упругость). Возможности теоретических исследований больших молекулярных комплексов (в том числе и УНТ) стали возможными только благодаря развитию компьютерной техники, которое также пришлось на последние годы XX века.

**Цель работы** заключалась в поиске и анализе структуры и свойств новых низкоразмерных наноструктур методом теории функционала плотности.

В работе предполагалось решить следующие **задачи**:

1. Разработать метод, позволяющий значительно ускорить проведение квантово-химического расчета однослойных НТ большого диаметра;
2. Провести расчёт свойств новых неуглеродных нанотруб на основе:
  - а) оксида бериллия ( $\text{BeO}$ );
  - б) диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ );
3. Исследовать электронные свойства графеновых листов с периодически расположенными дефектами.

**Научная новизна.** Впервые предложен метод, позволяющий значительно ускорить расчет НТ большого диаметра. Показано, что он может быть применен к расчету как углеродных, так и неуглеродных однослойных нанотруб. Рассчитаны их электронная структура и упругие свойства. Показано, что при значительном выигрыше в скорости точность расчета падает незначительно.

Впервые предложены структуры и рассчитаны свойства новых неуглеродных нанотруб на основе оксидов бериллия ( $\text{BeO}$ ) и кремния ( $\text{SiO}_2$ ).

Показано, что периодически расположенные вакансионные дефекты на графеновой поверхности приводят к существенной перестройке электронной структуры. Выделяются одномерные линии, в направлении которых графитовый лист проявляет полуметаллические свойства, а в перпендикулярном направлении может, подобно нанотрубам, иметь как металлические, так и полупроводниковые свойства.

Показано, что химическая адсорбция атомов водорода и формирование ими линий на графеновой поверхности также ведет к существенной перестройке электронной структуры графена – переходу из полуметаллического в полупроводниковое или чисто металлическое состояния.

**Практическая значимость.** Материалы из НТ диоксида кремния и оксида бериллия можно использовать в качестве пружин и механо-электрических элементов в микромашинах, в качестве строительных блоков для новых наноматериалов, а также как защиту углеродных нанотрубок от внешних воздействий, поскольку влияние окружающей среды на углеродные нанотрубки обычно достаточно высоко.

Исследование сверхрешеток на основе графена показывает перспективу использования дефектных «линейчатых» металлических структур в новых наноустройствах электроники и спинтроники. Их уникальные свойства позволят создать нанопроволоки и наноприборы на основе графена.

**Личный вклад автора.** Построением большей части молекулярных моделей, квантово-химическими расчетами и анализом полученных данных автор занимался лично. Кроме того, автором были предложены структуры нанотрубок BeO. Настоящая работа является итогом исследований, проведенных в 2002-2006 годах.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Метод по ускорению расчета однослойных нанотрубок, который может быть применен для расчета электронных, энергетических, геометрических и упругих характеристик нанотрубок. Он более удобен для расчета нанотрубок, которые сложно рассчитать методами из первых принципов, – хиральных нанотрубок и нанотрубок большого диаметра.
2. Новые структуры неуглеродных нанотрубок на основе оксида бериллия и диоксида кремния. Их электронные, упругие, геометрические характеристики.
3. Сверхрешетки из периодически расположенных дефектов на графитовом листе. Обнаружена перестройка электронной структуры, которая приводит к созданию электронных волноводов.
4. Сверхрешетки из химически адсорбированных пар атомов водорода на графеновой поверхности. В результате формирования линий из водорода кардинально меняется электронная структура графена.

**Апробация работы.** Результаты, включенные в диссертацию, были представлены на: X Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург-Москва, 2004 г.); XIXth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (Kirchberg, Tirol, Austria 2005); 9<sup>ой</sup> Всероссийской школе-конференции им. В.А. Фока по квантовой и вычислительной химии (Великий Новгород, 2005); V ежегодной международной молодежной конференции ИБХФ «РАН-ВУЗы» (Москва, 2005); Advanced Workshop on Recent Developments in Inorganic Materials (Trieste, Italy, 2006); Summer School on Nanotubes (Cargese, Corsica, France, 2006); VI ежегодной международной молодежной конференции «ИБХФ РАН-ВУЗы» (Москва, 2006); пятой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, ма-

териаловедение, технология» (Москва, МГУ, 2006); Advanced Workshop on Recent Developments in Nanomaterials (Trieste, Italy, 2007).

Результаты работы обсуждались на научных семинарах в следующих организациях: Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (г. Москва), Физический институт им. П.Н. Лебедева (г. Москва), Институт спектроскопии РАН (г. Москва), Институт радиотехники и электроники РАН (г. Москва), Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН (г. Красноярск).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 7 статей в реферируемых отечественных и иностранных журналах, одна научная монография. Всего опубликовано 12 работ, включая тезисы и материалы конференций.

**Работа выполнена при поддержке** грантов РФФИ №05-02-17443, DFG/RUS (# 436 RUS 113/785), частично профинансирована Федеральной целевой программой «Интеграция» (гранты Б0017 и Я0007). Квантово-химические расчеты выполнены на компьютерах Института вычислительного моделирования СО РАН и Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5<sup>ти</sup> глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 114 страниц, включающих в себя 54 рисунка, 7 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 179 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы цель и задачи работы, указаны научная новизна, научная и практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приводится обзор литературных данных о углеродных и неуглеродных нанотрубках. Описаны структура и классификация известных углеродных нанотрубок, их электронные свойства. Приведены основные данные о наиболее изученных однослойных неуглеродных нанотрубках: BN и SiC. Описан новый материал - графен, методы его получения, структура и электронные свойства.

Вторая часть литературного обзора посвящена теории функционала плотности. Описана её основа – теория Томаса-Ферми. Приведены основные теоремы и уравнения, алгоритм расчета с помощью данного метода. Описан функционал локальной электронной плотности, который был использован автором. Обоснован оптимальный выбор теории функционала локальной электронной плотности и метода псевдопотенциала как основного метода расчета наноструктур.

**Вторая глава** посвящена описанию оригинального метода гофрированной поверхности, позволяющего значительно сократить время расчета электронной структуры однослойных НТ. Данное приближение, имеющее в основе изменение геометрии нанотрубки, позволяет значительно уменьшить размер её элементарной ячейки, и, соответственно, количество атомов в ней. В случае

применения этого метода для проведения расчетов в базисе плоских волн, в котором волновая функция рассчитывается и в областях пространства, где она практически равна нулю, данная методика позволяет не рассчитывать электронную плотность вблизи оси НТ, где электронная плотность  $\rho \approx 0$ .

Основная идея метода базируется на том, что электронная структура однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и графитовой плоскости имеют схожие черты. Только в случае ОУНТ самых малых диаметров ( $D \leq 6 \text{ \AA}$ ) электронные структуры графита и ОУНТ начинают сильно различаться. Исходя из сравнения геометрических структур графитовой плоскости и ОУНТ, можно видеть, что основное различие между ними состоит в граничных условиях. Графитовая плоскость рассматривается как бесконечно протяженная, при этом волновая функция электрона зависит от двумерного волнового вектора  $\vec{k} = \{k_x, k_y\}$ , параллельного графитовой плоскости, в то время как нанотрубка может считаться бесконечной только в одном направлении, в нем волновой вектор  $k_y$  изменяется квазинепрерывно.

Если рассматривать волновой вектор  $k_x$  в направлениях вдоль свернутой графитовой поверхности и в перпендикулярном к оси трубы, очевидно, что он изменяется дискретно благодаря периодичности при обходе вдоль окружности нанотрубки.

Данная периодичность геометрии нанотрубок позволила нам предложить изменение геометрии рассчитываемой структуры путем разделения геометрической структуры нанотрубки на эквивалентные секторы и отражения каждого последующего сектора относительно плоскости, касательной к смежным секторам вдоль линии их соприкосновения.

На Рис. 1 показан пример такой последовательной трансформации НТ в гофрированную поверхность (ГП), состоящую из двух и, далее, из четырех секторов, обладающих той же кривизной, что и первоначальная геометрическая структура НТ.

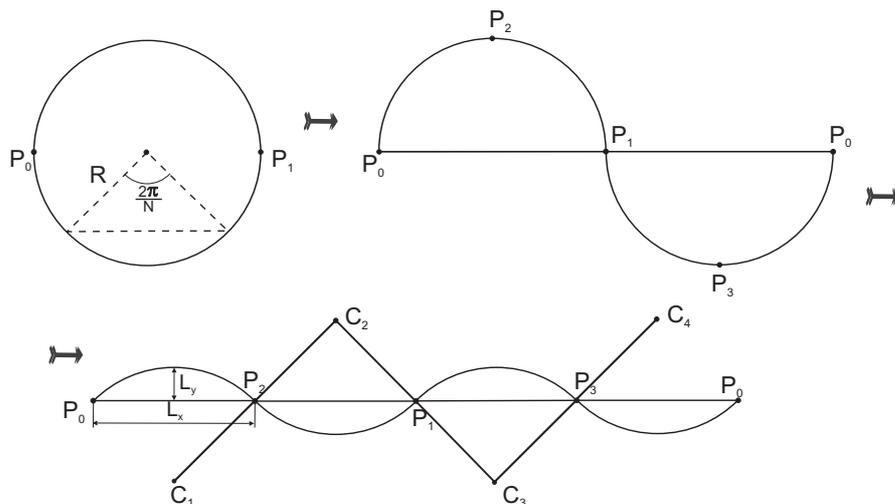


Рис. 1. Последовательная трансформация секции нанотрубки в гофрированную поверхность

Тот факт, что НТ разбивается на некоторое количество периодически повторяемых секций, расположенных вдоль оси  $X$ , позволяет произвести расчет электронной структуры только для одной секции ГП. При увеличении степени разбиения нанотрубы происходит уменьшение элементарной ячейки ГП. При этом будет увеличиваться скорость расчётов.

Обсуждается возможный источник погрешности данного метода. Показано, что с увеличением диаметра нанотрубы ошибка должна уменьшаться пропорционально радиусу НТ.

Предложенный метод может быть применен для расчёта нанотрубок больших диаметров, хиральных нанотрубок, НТ с дефектами (адсорбируемые молекулы, вакансии, дефекты типа Stone-Walls), когда необходимо рассматривать несколько элементарных ячеек, так называемую суперячейку, необходимую для того, чтобы дефекты находились на достаточном расстоянии и не взаимодействовали друг с другом.

В качестве примера приведены расчеты электронной структуры для углеродных нанотрубок, а также упругих свойств для ОУНТ и BN-НТ. Показано, что данный метод позволяет ускорять расчёты однослойных нанотрубок практически без потери точности. Так, на Рис. 2 изображена зонная структура для ОУНТ типа (8,8) и соответствующая ей ГП, полученная из ОУНТ делением ее на четыре части. Из этого рисунка видно, что характеры зонных структур ОУНТ и соответствующей ей ГП практически одинаковы.

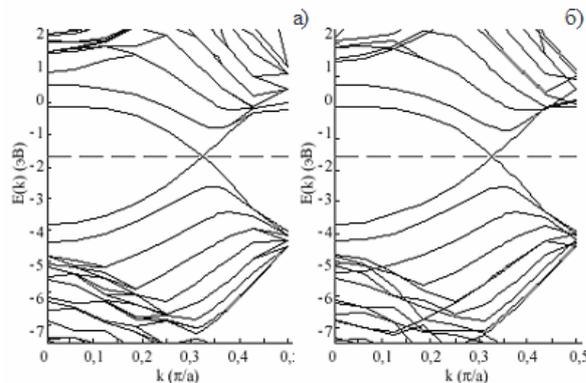


Рис. 2. а) Рассчитанная зонная структура ОУНТ (8,8); б) Зонная структура ГП (получена из ОУНТ путем деления на четыре части (8,8,4)). Пунктирной линией обозначена энергия Ферми.

**В третьей главе** исследована возможность существования новых неуглеродных НТ из оксида бериллия – BeO (Рис. 3).

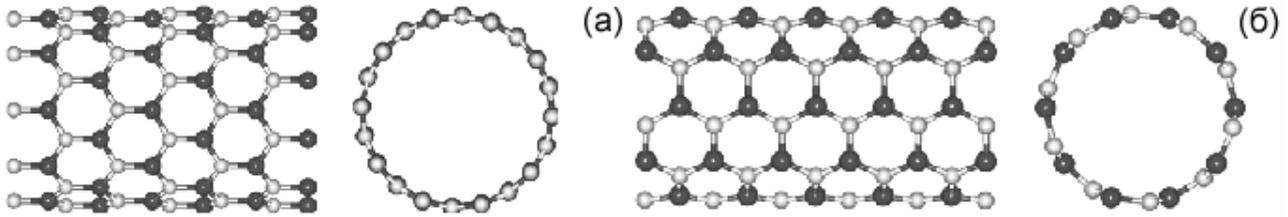


Рис. 3. Модели зигзажной (10,0) (а) и кресельной (5,5) (б) нанотруб BeO. Темные атомы – бериллий, светлые - кислород

Показано, что данные нанотрубы являются термодинамически устойчивыми с энергией связи, близкой к обычно наблюдаемой для кристаллической структуры вюрцита BeO. При этом все рассчитанные нанотрубы, независимо от хиральности, являются диэлектриками с шириной диэлектрической щели  $\sim 5.0$  эВ. Вычисленные модули Юнга для различных BeO нанотруб составляют примерно 70 % от соответствующих модулей для углеродных НТ. Установлено, что энергия кривизны данных труб примерно подчиняется обычной зависимости  $E_{\text{strain}} \sim 1/D^2$  от диаметра нанотрубы  $D$ .

**Четвертая глава** посвящена описанию новых нанотруб из диоксида кремния. Хотя экспериментально нанотрубы состава  $\text{SiO}_2$  были получены уже довольно давно, их структура остается неизвестной из-за достаточно большой толщины труб и сложности получения тонких  $\text{SiO}_2$ -НТ. Была предложена модель нанотрубы  $\text{SiO}_2$ , основанная на квадратной решетке, исследованы её геометрические, энергетические и электронные характеристики. Из-за особенности строения данных структур их классификация отличается от УНТ. Так, нанотрубы с индексами  $(n,0)$  и  $(0,n)$  были названы не зигзажными, как в случае для гексагональных НТ, а «линейными» (Рис. 4(а,б)) в связи с их геометрическим строением. Данные трубы являются единственными, где нет винтовой оси симметрии. По той же причине  $(n,n)$  трубы следует называть «зигзажными» (Рис. 4в). Нанотрубы с индексами  $(n,m)$  и  $(m,n)$  обладают разной геометрией из-за различного расположения внешних и внутренних атомов кислорода по отношению к атомам кремния, расположенном на «среднем» цилиндре.

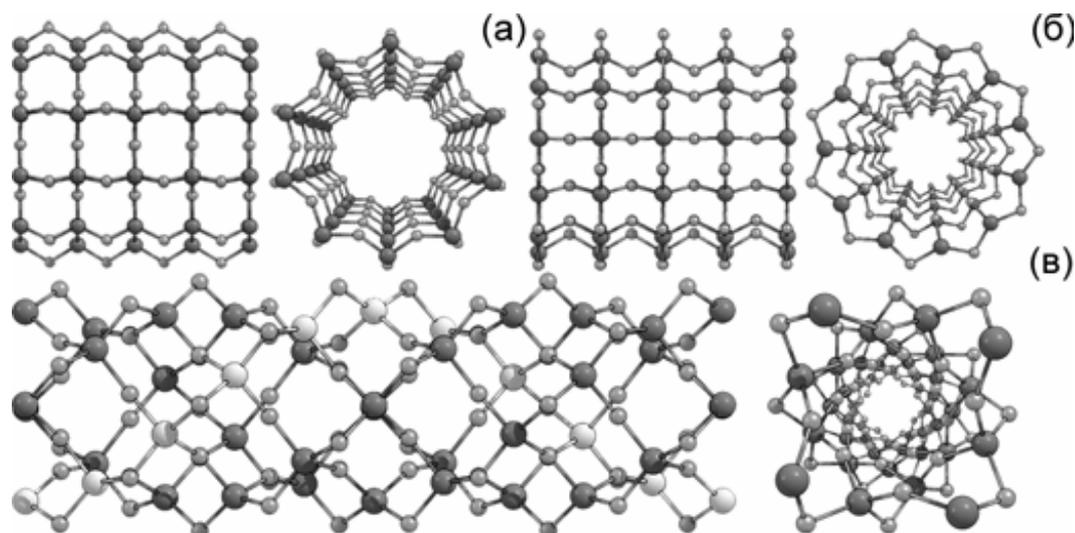


Рис. 4. Примеры структур: а) линейной  $\text{SiO}_2$ -НТ (10,0); б) линейной  $\text{SiO}_2$ -НТ (0,10) в) зигзажной  $\text{SiO}_2$ -НТ (4,4) (цепочка светлых атомов кремния показывает наличие винтовой оси у нанотрубы)

Были изучены различные виды нанотруб и показано, что НТ линейного типа являются наиболее энергетически выгодными. Самой «низкоэнергетической» является нанотруба (6,0). Расчет показал, что все рассмотренные трубы из диоксида кремния являются диэлектриками с запрещенной энергетической зоной  $\sim 5$  эВ. С увеличением радиуса трубы ширина её запрещенной зоны стремится к соответствующему значению для плоской структуры. Ширина запрещенной зоны линейных труб уменьшается, а для зигзажных труб - увеличивается с увеличением поперечного размера НТ.

Было получено, что в  $\text{SiO}_2$ -нанотрубках, подобно BN-нанотрубкам, наблюдается эффект изменения электронных свойств при их деформациях. Была исследована  $\text{SiO}_2$ -нанотруба (6,0), в которой данный эффект проявился следующим образом: при изменении величины деформации, запрещенная зона изменялась в пределах от  $\sim 1.6$  эВ (степень сжатия 28 %), до  $\sim 5.8$  эВ (степень растяжения 6.3 %). В последнем случае величина валентных углов в нанотрубе соответствует соответствующим углам в кристалле кварца.

Материалы из НТ диоксида кремния можно использовать, кроме всего прочего, в качестве защиты углеродных нанотруб от внешних воздействий, поскольку влияние окружающей среды на углеродные нанотрубы обычно достаточно высоко. Нами был проведён расчёт взаимодействия между  $\text{SiO}_2$  и углеродными нанотрубками. Из плотности электронных состояний системы УНТ(6,0)@ $\text{SiO}_2$  - НТ(12,0) видно, что  $\text{SiO}_2$ -НТ не вносит существенного вклада в область, ближайшую к энергии Ферми. Таким образом, влияния электронной структуры  $\text{SiO}_2$ -НТ на проводимость защищаемой углеродной нанотрубы не происходит.

**Пятая глава** состоит из двух частей, объединенных одной темой – изучением сверхрешеток на основе графена. В первой части предсказывается существенная трансформация спектра графена при наличии в нем периодически

расположенных рядов вакансий, находящихся на расстоянии  $\sim 1$  нм друг от друга. Происходит объединение локализованных на вакансиях электронов, перекрывающиеся волновые функции которых и образуют минизону с высокой плотностью состояний (DOS) вблизи уровня Ферми – графеновый полуметалл становится «разлинованным» на квазиодномерные металлические нановолноводы, перемежающиеся менее проводящими полосами – свойства графена становятся сильно анизотропными. Было проведено исследование структур с различным расположением дефектов на графитовом листе. Для классификации сверхрешеток с простой элементарной ячейкой, содержащей только одну вакансию, был выбран набор из четырех индексов  $(n,l)-(m,k)$ , обозначающих векторы данной сверхрешетки через единичные векторы графитовой решетки  $a_1$  и  $a_2$  с центром  $(0,0)$  на месте центральной вакансии.

В дефектной графитовой структуре с индексами  $(5,0)-(-4,4)$  вакансии наиболее близки друг к другу вдоль направления  $x$ . Поэтому в ее зонной структуре (Рис. 5а) в направлении К-М образуется минизона проводимости шириной  $\delta E_c = 0.29$  эВ и с высокой плотностью электронных состояний вблизи энергии  $E = 0$ , соответствующей уровню Ферми  $E_F$  (Рис. 5б). Она оказывается отделена от первой незаполненной зоны щелью  $\Delta v = 0.23$  эВ и от ближайшей заполненной зоны - щелью  $\Delta s = 0.23$  эВ.

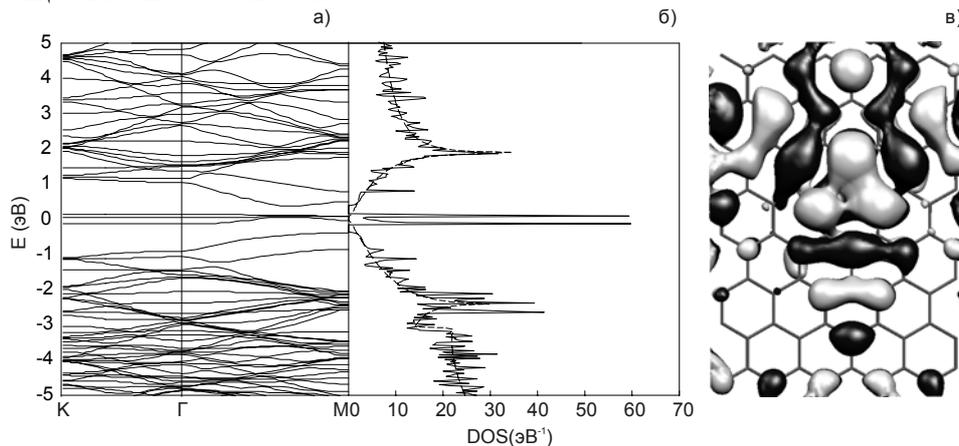


Рис. 5. Зонная структура (а) и плотность электронных состояний (б) для структуры  $(5,0) - (-4,4)$  – сплошная линия (для бездефектного графитового листа – пунктирная линия). Энергия Ферми взята за ноль. (в) Орбитали НОМО-уровня в  $k$ -точке  $(0.5, 0)$  зоны Бриллюэна (величина обрезания 0.01). Темные и светлые фигуры соответствуют разным знакам молекулярных орбиталей.

На Рис. 5в представлена поверхность молекулярных орбиталей в точке  $k$   $(0.5, 0)$ , характеризующих электронную плотность на уровне Ферми, совпадающем в этой  $k$ -точке со значением уровня НОМО (High Occupation Molecular Orbital). Электронная плотность при  $E = E_F$  сосредоточена на «линии» вакансий (с шириной  $1 \text{ нм} \approx 6 \cdot d_{C-C}$  при периоде  $D_y = 12 \cdot d_{C-C} \approx 2 \text{ нм}$ ,  $d_{C-C} \approx 0.145 \text{ нм}$  - расстояние между соседними С-атомами), а полосы между линиями «обеднены» носителями тока. Это подтверждается картиной спектра в направлении Г-К, где

происходит «расталкивание» спектра бездефектного графена в дираковской точке при  $E = E_F$ . В этом направлении образуется локальная запрещенная зона шириной 1.9 эВ, особенности Ван-Хова которой проявляются в соответствующих больших пиках на DOS(E) зависимости. В этой щели располагаются «примесные» уровни, соответствующие локализованным на вакансиях электронам, как это происходит при локализации электронов в сверхрешетке с квантовыми ямами. Таким образом, данную структуру можно характеризовать как двумерную сверхрешетку из перемежающихся металлических «линий» и полупроводниковых нанополос.

Можно сделать вывод, что поведение зон в спектрах  $(n,l)$   $(m,k)$  вакансионных структур подчиняется простому закону: *если разность индексов  $|n-l|$  ( $|m-k|$ ) не кратна трем, в направлении  $\Gamma-K$  ( $M-K$ ) будет появляться запрещенная зона* (подобно случаю углеродных нанотрубок).

Во второй части рассматривается возможность образования «одноатомных» по толщине сверхрешеток (СР) на основе графена при химической адсорбции атомов водорода, формирующих линии на поверхности (Рис. 6). Мы опирались на недавно обнаруженный экспериментальный факт химической адсорбции на поверхности графита пар Н-атомов при отжиге физически адсорбированных молекул водорода. Мы ограничились рассмотрением только  $(n,0)$  и  $(n,n)$  2Н-сверхрешеток, в которых пары Н-атомов связываются ковалентно с парами соседних С-атомов. Вначале рассматривались системы линий ковалентно-связанных пар Н-атомов типа «зигзаг»  $(n,0)$ . Из-за нарушения симметрии «чистого» графена все они имеют полупроводниковый характер зонной структуры, т.е. имеют щель  $E_g$  в спектре (Рис. 6). Имеется некоторая периодическая закономерность от номера  $n$  (ширины полосы между 2Н-линиями) –  $n = 3q + 2$  для СР с наименьшей запрещенной зоной (подобная закономерности  $n = 3q$  для «металлических» нанотрубок) - здесь не происходит полного исчезновения щели из-за присутствия энергетического барьера на линиях  $sp^3$ -гибридизированных С-атомах. Такая же зависимость была обнаружена в случае нанолент из графена [2].

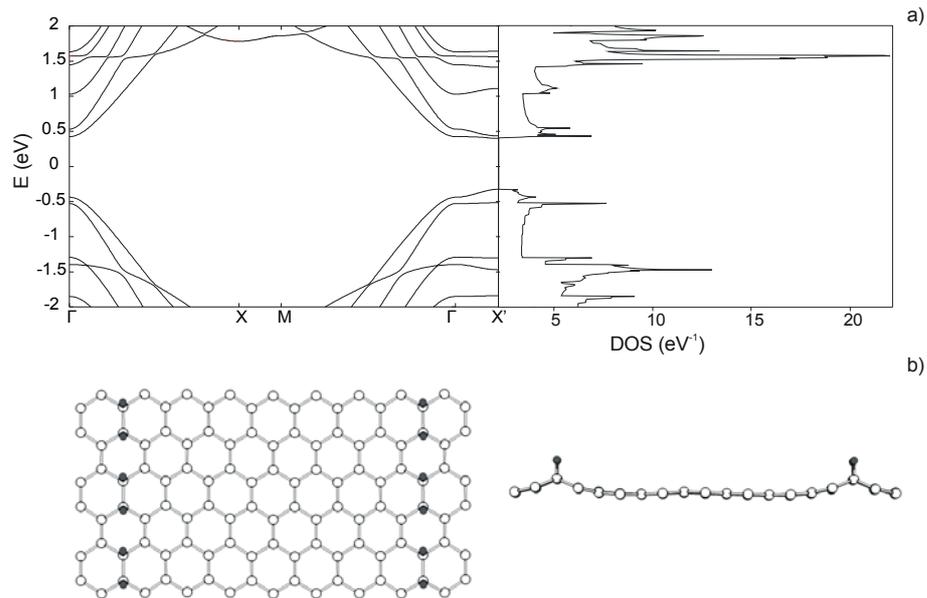


Рис. 6. Полупроводниковая сверхрешетка 2HG-(7,0) с запрещенной зоной  $E_g=0.86$  эВ: (а) зонный спектр и плотность одноэлектронных состояний с особенностями Ван Хова; (б) схема расположения 2Н-"линий" (слева -вид сверху, справа – вид в направлении оси Y)

В связи с различием величины энергетических зон для СР с разными  $n$  естественно исследовать СР со смешанными индексами. Была изучена двухпериодическая сверхрешетка 2HG-( $n,0$ )+( $m,0$ ) на примере структуры 2HG-(6,0)+(5,0) – графена с 2Н-атомными «линиями», чередующимися на расстоянии друг от друга через 6 и 5 гексагонов, соответственно (Рис. 7). Из распределения НОМО и LUMO в  $\Gamma$ -точке видно, что волновая функция электронов локализуется в области полосы 2Н-(6,0), которая при скручивании образует «металлическую» углеродную нанотрубу (6,0). «Диэлектрическая» полоса (5,0) оказывается практически пустой.

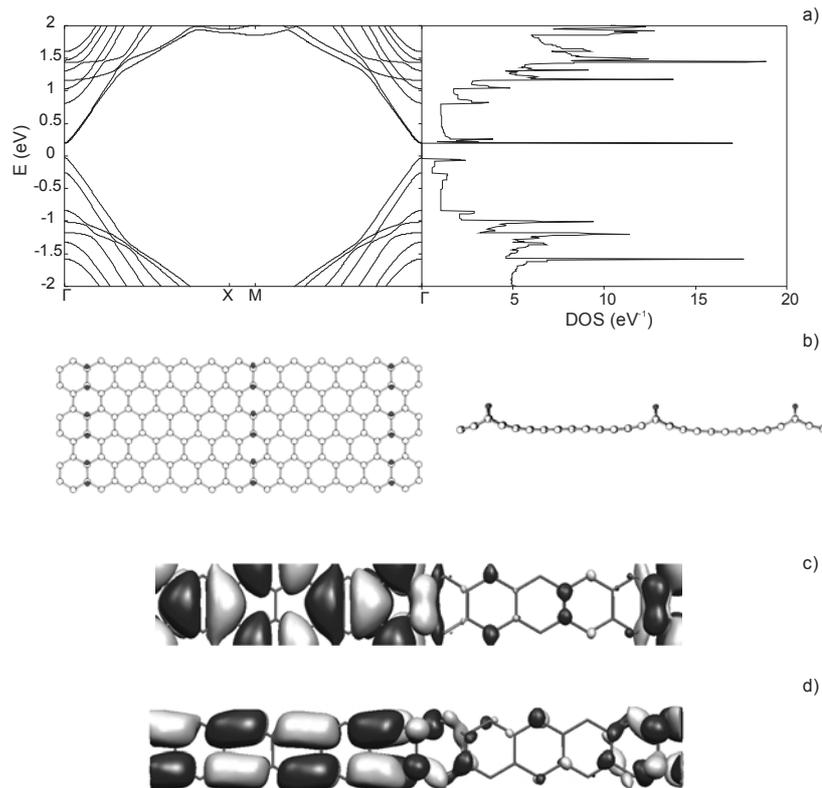


Рис. 7. Составленная из полос (6,0) и (5,0) сверхрешетка 2HG-(6,0)+(5,0): (а) зонный спектр и соответствующая плотность одноэлектронных состояний с особенностями Ван Хова; (b) схема расположения  $H_2$ -"линий" (слева -вид сверху, справа – вид в направлении оси Y); распределение орбиталей в  $\Gamma$ -точке в элементарной ячейке в с) валентной зоне, d) в зоне проводимости. Темные и светлые фигуры соответствуют разным знакам молекулярных орбиталей (величина обрезания 0.01).

Из рассмотрения этого эффекта следует, что, огораживая на графене «квази-металлическую» полосу (например, полосу 2H-(6,0)) с двух сторон «диэлектрическими» (например, полосами 2H-(5,0)), можно на графене создать электронный волновод - своеобразную квантовую нанометровую проволоку.

Последними исследовались структуры графенов с 2H-атомными линиями, создающими периодически расположенные (n,n) полосы «кресельного» типа: пары H-атомов располагаются на соседних C-атомах, образуя «ступеньки лестницы» (Рис. 8). Зонные структуры таких сверхрешеток имеют аналогичный вид. Рассмотрим его подробнее на примере сверхрешетки 2HG-(7,7) (Рис. 8b).

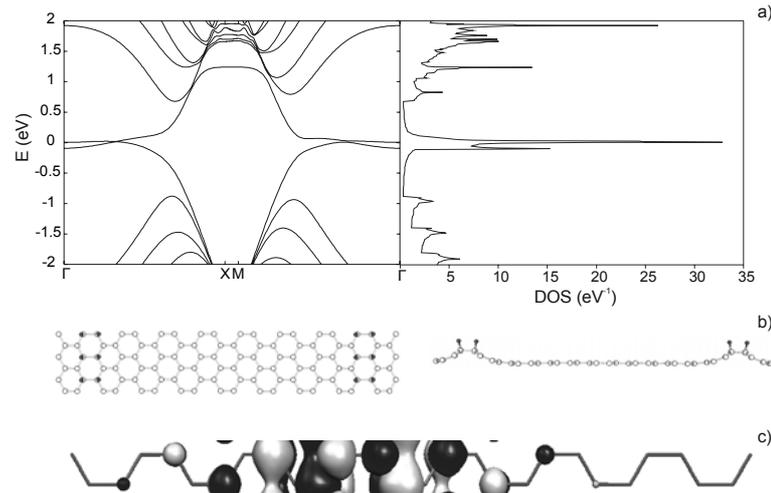


Рис. 8. Сверхрешетка 2HG-(7,7): (а) зонный спектр и соответствующая плотность одноэлектронных состояний с особенностями Ван Хова; (б) схема расположения 2Н-"линий"(слева -вид сверху, справа – вид в направлении оси Y), (с) распределение орбиталей при энергии Ферми в  $\Gamma$ -точке (величина обреза 0.025)

В направлении Y (область GX), параллельном С-Н «лестницам», спектр имеет вид, подобный зонной структуре графеновой ленты или «кресельных» нанотруб (n,n). Однако здесь точка пересечения ветвей сдвинута ближе к середине отрезка GX, и их пологие части дают высокую плотность состояний на уровне Ферми, что приводит к существенной металличности (n,n) полос в рассматриваемых сверхрешетках по сравнению с электронными характеристиками соответствующих «кресельных» нанотруб. Здесь волновая функция электронов при  $E = E_F$  локализуется вблизи «лестницы» С-Н (Рис. 8с) аналогично её локализации на линии дислокаций в графене или локализации на краях графеновой полосы.

В направлении X (область XM), перпендикулярном С-Н «лестницам», в спектре образуется большая диэлектрическая щель. Поэтому движению носителей тока вдоль X препятствует высокий энергетический барьер, создаваемый парами  $sp^3$ -гибридизированных С-атомов. Следовательно, в подобных СР должна наблюдаться сильная анизотропия проводимости вдоль и поперек С-Н линий.

Таким образом, показано, что ковалентно-связанные пары атомов водорода на графене в виде полос сверхрешетки с нанометровыми периодами существенно изменяют полуметаллический спектр чистого графена: сверхрешетки типа 2HG-(n,0) – это полупроводники с запрещенной зоной, зависящей от их периода; а сверхрешетки типа 2HG-(n,n) являются существенно металлическими.

**В заключении** сформулированы основные результаты и выводы, вытекающие из проведенных исследований и анализа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод гофрированной поверхности (ГП), позволяющий значительно ускорить проведение квантово-химического расчета однослойных нанотруб. На примере нескольких углеродных и неуглеродных (нитрид-борных) однослойных нанотруб показано, что время расчета свойств НТ весьма значительно (в  $10-10^3$  раз, в зависимости от диаметра) уменьшается вместе со степенью деления НТ, особенно для НТ больших диаметров. Показано, что данная методика продуцирует небольшое отличие в расчетах электронной структуры ГП и соответствующей ей НТ. При этом величина этого отличия уменьшается пропорционально увеличению радиуса УНТ.
2. Предложена структура и проведён расчёт свойств новых неуглеродных нанотруб на основе оксида бериллия. Показано, что данные нанотрубы являются термодинамически устойчивыми с энергией связи, близкой к обычно наблюдаемой для кристаллической структуры вюрцита BeO. При этом все рассчитанные нанотрубы, независимо от хиральности, являются диэлектриками с широкой запрещенной зоной. Вычисленные модули Юнга для различных BeO нанотруб составляют  $\sim 70\%$  от соответствующих модулей для углеродных нанотруб. Установлено, что энергия кривизны данных труб обратно пропорциональна квадрату их диаметра. Рассчитаны свойства нанотруб на основе диоксида кремния. Изучены различные виды нанотруб: показано, что НТ типа  $(n,0)$  являются энергетически наиболее выгодными, и наиболее низкоэнергетической является нанотруба  $(6,0)$ . Рассчитаны плотности электронных состояний нанотруб, из которых следует, что все исследованные НТ являются диэлектриками. Показано, что ширину запрещенной зоны  $(6,0)$  НТ можно изменять в широких пределах при её различной продольной деформации. Изучена возможность защитного изолирующего покрытия проводящей УНТ диэлектрической SiO<sub>2</sub>-нанотрубой.
3. Показано, что при создании структуры периодически близко расположенных одноатомных вакансий на графитовом листе возникает эффект самодопирования безвакансионного графена – перераспределение заряда между дефектами и атомами решетки, при котором квазиодномерные линии вакансий становятся «металлическими» с высокой плотностью носителей.

Показано, что пары атомов водорода, ковалентно-связанные с атомами графена и расположенные на нем в виде полос сверхрешетки с нанометровыми периодами, существенно изменяют полуметаллический спектр чистого графена: сверхрешетки, образованные отстоящими друг от друга на  $n$  гексагонов С-Н линиями - типа 2HG- $(n,0)$ , являются полупроводниками с запрещенной зоной, зависящей от их периода; а сверхрешетки типа 2HG- $(n,n)$  – являются существенно металлическими. Электронная

плотность при энергии Ферми локализуется вблизи «линий» H-C. Из этого следует, что, создавая на графене «линии» адсорбированных пар H-атомов, можно получать электронные нановолноводы и «гетероструктуры».

### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Моделирование свойств, электронной структуры ряда углеродных и неуглеродных нанокластеров и их взаимодействия с легкими элементами [Электронный ресурс] / А.С. Фёдоров, П.Б. Сорокин, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. – Электрон. дан. . – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM)
2. Фёдоров А.С., Сорокин П.Б. Оптимизация расчетов электронной структуры углеродных нанотрубок // ФТТ – 2005. – Т.47. №11. – С.2106-2111.
3. Сорокин П.Б., Фёдоров А.С., Чернозатонский Л.А. Структура и свойства нанотрубок BeO // ФТТ – 2006. – Т.48. №2. – С.373-376.
4. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Фёдоров А.С. Энергетические и электронные свойства неуглеродных нанотрубок на основе диоксида кремния // ФТТ – 2006. - Т.48. №10. - С.1903-1908.
5. Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Fedorov A.S. New nonorganic nanotubes of dioxides MO<sub>2</sub> (M=Si, Ge, Sn). Electronic properties of molecular nanostructures. Eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth. AIP conference proc. 786. – NY: AIP, 2005. – pp. 357-360.
6. Chernozatonskii L.A., Artyukhov V.I., Sorokin P.B. Silica nanotube multi-terminal junctions as a coating for carbon nanotube junctions // Phys. Rev. B – 2006. - V.74. - P.045402(6).
7. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Белова Е.Э., Брюнинг Й., Фёдоров А.С. Сверхрешетки металл-полупроводник (полуметалл) на графитовом листе с вакансиями // Письма в ЖЭТФ - 2006. - Т. 84. № 3. - С.141-145.
8. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Белова Е.Э., Брюнинг Й., Фёдоров А.С. Сверхрешетки, состоящие из «линий» адсорбированных пар атомов водорода на графене // Письма в ЖЭТФ – 2007. – Т.85. № 1. – С.84-89.

### СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Two-dimensional atomic crystals / K.S. Novoselov [et. al.] // Proc. Nat. Acad. Sci. USA – 2005. – V.102, №30. – P.10451-10453.
2. Son Y.W. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons / Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V.97, №21. – 216803(4).