

● ● ● НАНОТЕХНОЛОГИИ ● ● ●

П.Н. Дьячков

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТРУБОК



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

● ● ● НАНОТЕХНОЛОГИИ ● ● ●

П.Н. Дьячков

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТРУБОК

2-е издание (электронное)



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2012

УДК 621.3.049.77
ББК 22.379+24.5+24.7
Д93

Серия основана в 2006 г.

Дьячков П. Н.

Д93 Электронные свойства и применение нанотрубок [Электронный ресурс] / П. Н. Дьячков. — 2-е изд. (эл.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 488 с. : ил. — (Нанотехнологии).

ISBN 978-5-9963-1096-8

Монография всеобъемлюще отражает самые последние сведения в области изучения и применения нанотрубок за последние двадцать лет. Приведена информация о методах их получения, структуре, электронных, оптических, механических, магнитных и эмиссионных свойствах. Описаны во многом удивительные изобретения, полученные с помощью этих новых материалов: одноэлектронный, полевой и квантовый нанотранзисторы, химические сенсоры, источники оптического и рентгеновского излучения, логические элементы, ячейки памяти и даже радиоприемник на одной-единственной углеродной нанотрубке. Значительное внимание уделено расчетам электронного строения нанотрубок с помощью метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн. Один из разделов книги посвящен новому направлению в науке — наноэлектромагнетизму.

Для научных сотрудников, аспирантов, студентов физико-химических и инженерных специальностей. Некоторые разделы вполне доступны для понимания даже старшеклассниками.

УДК 621.3.049.77
ББК 22.379+24.5+24.7

Первый тираж издания осуществлен при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований по проекту
№ 10-08-07056

По вопросам приобретения обращаться:
«БИНОМ. Лаборатория знаний»
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>

ISBN 978-5-9963-1096-8

© БИНОМ. Лаборатория знаний,
2012

Предисловие

Оптимистически настроенный автор не пишет предисловия, так как он уверен, что книга сама говорит за себя.

Альфред Реньи

В последние годы углеродные нанотрубки стали одной из главных знаменитостей в мире материаловедения [1]. Приставка «нано-» происходит от греческого слова «*νανος*», которое переводится как «карлик» и означает одну миллиардную часть чего-либо. Таким образом, слово *нанотрубки* можно перевести как карликовые трубки. Фактические же нанотрубки — это своеобразные цилиндрические молекулы диаметром примерно от половины нанометра и длиной до нескольких микрометров. Нанотрубки можно рассматривать как частный случай наноматериалов, под которыми понимают объекты с размерами порядка 10^{-9} м хотя бы вдоль одной координаты. В случае нанотрубок их диаметр отвечает этому требованию. Несколько упрощая историю открытия нанотрубок, можно сказать, что эти полимерные системы обнаружил Ииджима в 1991 году как побочные продукты синтеза фуллеренов [1].

Углеродные нанотрубки были открыты при исследовании продуктов, образующихся при разряде вольтовой дуги в атмосфере гелия. Работа по тому времени рутинная. Угольные электроды в инертной атмосфере выделяют в процессе дугового разряда огромное количество сажи. Ради этой сажи, содержащей молекулы C_{60} , C_{70} и других фуллеренов, и проводилось множество экспериментов такого рода. Ииджима, однако, заинтересовался «бесполезным» отходом реакции, вырастающим на катоде. Электронная микроскопия показала на катоде наличие протяженных полых объектов диаметром несколько десятков ангстрем, это и были первые наблюдавшиеся нанотрубки.

Визуально структуру таких нанотрубок можно представить себе так: берем графитовую плоскость, вырезаем из нее полоску и «склеиваем» цилиндр.

Нанотрубки демонстрируют целый спектр самых неожиданных электрических, магнитных, оптических свойств. Например, в зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости, нанотрубки могут быть и проводниками, и полуметаллами, и полупроводниками. Им также свойственна сверхпроводимость. Как известно, проводимость обычного провода обратно пропорциональна его длине и прямо пропорциональна поперечному сечению, а проводимость проводящей нанотрубки не зависит ни от ее длины, ни от ее толщины. Она равна так называемому кванту проводимости — предельному значению проводимости, отвечающему свободному переносу электронов по всей длине проводника. При этом наблюдаемое при обычной температуре значение плотности тока в проводящей нанотрубке на два порядка превосходит достигнутую сейчас плотность тока в объемных сверхпроводниках.

Несмотря на кажущуюся хрупкость и даже ажурность, нанотрубки оказались на редкость прочным материалом как на растяжение, так и на изгиб. Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1–5 ТПа, что на порядок больше, чем у стали. Более того, под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки также ведут себя экстравагантно: они не рвутся и не ломаются, а перестраивают свою структуру.

Еще в 1992–1993 годах определились основные потенциальные области их применения. Сейчас уже говорят о грядущей революции в материаловедении и электронике. Необычные электрические свойства нанотрубок делают их одним из основных материалов нанoeлектроники. На основе углеродных нанотрубок создают электронные устройства нанометрового (молекулярного) размера. Ожидается, что в обозримом будущем они заменят элементы аналогичного назначения в электронных схемах различных приборов, в том числе современных компьютеров. В результате будет достигнут теоретический предел плотности записи информации (порядка одного бита на молекулу), и вычислительные машины обретут практически неограниченную память и быстродействие, лимитируемое только временем прохождения сигнала через прибор. Уже сейчас созданы опытные образцы полевых транзисторов на основе нанотрубок: прикладывая запирающее напряжение в несколько вольт, можно изменять проводимость однослойных нанотрубок на 5 порядков. Еще одно применение в нанoeлектронике — создание гете-

роструктур, т. е. структур типа металл/полупроводник на стыке двух разных нанотрубок. Все, что требуется, — это в процессе роста нанотрубки создать в ней структурные дефекты, например, заменить некоторые из углеродных шестиугольников на пятиугольники и семиугольники. Тогда одна часть нанотрубки может быть металлической, а другая — полупроводником.

Созданы и опробованы прототипы тонких плоских дисплеев, работающих на матрице из нанотрубок. Под действием напряжения, прикладываемого к одному из концов нанотрубки, с другого конца испускаются электроны, которые попадают на фосфоресцирующий экран и вызывают его свечение. Получающееся при этом зерно изображения может быть фантастически малым: порядка микрометра.

Нанотрубка может использоваться как острое сканирующее туннельного или атомного силового микроскопа. Обычно такое острое представляет собой остро заточенную вольфрамовую иглу, но по атомным меркам такая заточка все равно достаточно грубая. Нанотрубка же представляет собой идеальную иглу диаметром порядка нескольких атомов. С помощью нанотрубок, прикладывая определенное напряжение, можно подхватывать атомы и целые молекулы, находящиеся на подложке непосредственно под иглой, и переносить их с места на место.

Целый класс возможных применений нанотрубок связан с заполнением их внутренних полостей теми или иными веществами. Так, было продемонстрировано использование нанотрубок в качестве хранилища для газообразного водорода. Промышленная реализация этой разработки поможет созданию экологически безопасного автомобиля на водородном топливе. Известен ряд исследований по применению нанотрубок в качестве пористого материала в фильтрах, в аппаратах химической технологии и т. п.

В нанотрубки можно буквально вливать вещество. Как показали эксперименты, открытая нанотрубка обладает капиллярными свойствами, то есть она втягивает в себя вещество. Таким образом, нанотрубки можно использовать как микроскопические контейнеры для перевозки химически или биологически активных веществ: белков, ядовитых газов, компонентов топлива и даже расплавленных металлов. Концы нанотрубок могут быть надежно запаяны, и в таком виде активные атомы или молекулы можно безопасно транспортировать. В месте назначения нанотрубки раскрывают с одного конца и выпускают их содержимое в строго определенных дозах. Не исключено, что на базе этой технологии будет проводиться лечение заболеваний:

скажем, больному вводят в кровь заранее приготовленные нанотрубки с биологически активными веществами, а затем эти структуры собираются в определенном месте организма некими микроскопическими механизмами и вскрываются в определенный момент времени. Современная технология уже практически готова к реализации такой схемы.

Наконец, возможно применение нанотрубок в качестве очень прочных микроскопических стержней и нитей. Обычно длина нанотрубок составляет десятки и сотни микрон, однако длина нанотрубок, получаемых в лаборатории, постепенно увеличивается и уже описан синтез многослойной нанотрубки длиной в 2 мм. Есть основания надеяться, что в будущем научатся выращивать нанотрубки длиной в сантиметры и более. Безусловно, это сильно повлияет на будущие технологии: трос тоньше человеческого волоса, но способный удерживать груз в сотни килограмм, найдет бесчисленное множество применений.

Отметим, что пока углеродные нанотрубки довольно дорогой материал. Например, в 2003 г. американская компания Carbon Nanotechnologies, производящая нанотрубки для IBM и различных исследовательских институтов, могла получать всего 0,5–1 кг материала в день и продавала их по цене 500 долларов за грамм. В 2004 г. планировалось довести производство одностенных углеродных нанотрубок до 45 кг за смену и приступить к полномасштабному коммерческому производству, чтобы в 2005 г. получать до полутона нанотрубок в смену, что неизбежно приведет к его резкому удешевлению.

Крупнейшие японские фирмы устремились в эту область. Фирма Mitsui & Co строит завод по производству нанотрубок с ежегодным выходом продукции 120 тонн. Фирма рассчитывает на крупные заказы от производителей автомобилей, полимеров и электрических батарей.

Основной материал книги представлен в двух примерно равных по объему частях. В первой части в краткой форме описана рассеянная по многочисленным журнальным публикациям информация о строении, свойствах и возможных технических применениях углеродных нанотрубок. Это легкое чтение: для восприятия материала первой части едва ли потребуются знания, существенно выходящие за рамки школьного курса физики и химии.

Можно полагать, что ценность публикации обзорного характера возрастает, если автор имеет оригинальные результаты

в рассматриваемой области. Такие результаты — квантовомеханические расчеты электронного строения нанотрубок с помощью метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн — в полной мере отражены во второй части, где подразумевается знакомство читателя с нерелятивистской квантовой теорией (впрочем, необходимые минимальные сведения из этой теории в ней приведены). Эти результаты получены в соавторстве с д. ф.-м. н. А. В. Николаевым (ИФХ РАН), сотрудниками и аспирантами лаборатории квантовой химии ИОНХ РАН к. х. н. Н. Н. Бреславской, к. х. н. О. М. Кеппом, к. ф.-м. н. Д. В. Кириным, А. В. Никулкиной, к. х. н. Б. С. Кузнецовым, Д. В. Макаевым, А. Ю. Головачёвой, а также проф. Х. Херманном из Института твердых тел и материалов (Дрезден) — всем им моя искренняя признательность. Идея написания этой книги была подсказана профессорами А. Г. Алексенко и Л. Н. Патрикеевым (МИФИ и МЭИ), и без их стимулирующего влияния она никогда не была бы дописана. Наконец, считаю особенно приятным долгом поблагодарить моего учителя, заведующего лабораторией квантовой химии ИОНХ РАН профессора А. А. Левина, который, начиная с семидесятых годов прошлого века, стимулировал наш интерес к проблемам, лежащим на стыке теории твердых тел и молекул, и, в частности, обратил наше внимание на твердотельный метод присоединенных плоских волн как возможную отправную точку для исследования электронного строения молекул.

Книга предназначена для научных сотрудников, аспирантов, а прежде всего, студентов физико-химических и инженерных специальностей. Хотя по стилю изложения она является не учебником, а скорее рассказом об одном классе наноматериалов, автор надеется, что книга частично восполнит дефицит учебной литературы по наноматериаловедению. Время писать учебники еще не пришло, пока это еще слишком быстро растущая и меняющаяся область знаний.

Этими словами об ожидаемом дальнейшем и быстром развитии науки о нанотрубках заканчивалось предисловие к первому изданию этой книги («Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение». БИНОМ. Лаборатория знаний, М., 2006, 294 с.), два тиража которой очень быстро разошлись и которая уже давно стала чуть ли не библиографической редкостью. Если в первом издании были рассмотрены результаты изучения нанотрубок на период до 2004 г., то цель этой публикации — подвести итоги до конца 2009 г. Сейчас в мире ежедневно выходит

около тридцати статей по различным аспектам изучения и практического использования нанотрубок; автор полагает, что по прочтении данной книги читателю будет легче ориентироваться в этом потоке литературы.

Структура книги осталась прежней, а объем материала практически удвоился. В первой части теперь отражены новые квантовые эффекты, например, неожиданно большой электронный орбитальный момент и сильное спин-орбитальное взаимодействие в нанотрубках или эффект Кундо на магнитной примеси, которые открывают возможности создания на нанотрубках новых электронных и спинтронных устройств, в которых электрическим током или даже переносом через нанотрубку электронов с заданным спином можно будет управлять с помощью магнитного поля. Описаны новые и во многом удивительные изобретения, например, радиоприемник на одной-единственной нанотрубке, работа которого основана на сочетании ее уникальных электромеханических и эмиссионных свойств, или громкоговоритель на тонкой пленке из нанотрубок — генерация звука в нем осуществляется не за счет обычных механических колебаний мембраны, а вследствие термоакустического эффекта. Кого-то может больше заинтересовать раздел, в котором обсуждены комплексные соединения нанотрубок с биополимерами и возможности их биомедицинского применения.

Разделы, посвященные методам расчета электронных свойств двустенных нехиральных и одностенных хиральных нанотрубок, а также нанотрубок с точечными дефектами, существенно обновили «квантовохимическую» часть книги; эти результаты получены совместно с к. ф.-м. н. Д. В. Макаевым и Д. З. Кутлубаевым. Существенно обновлено описание электронных свойств боронитридных нанотрубок и добавлены данные для нанотрубок из карбида кремния, а также сегментированных нанотрубок BN/SiC; эти результаты получены в соавторстве с А. С. Романовым из Московского энергетического института и А. А. Лисенко и П. М. Симоненко из Института проблем материаловедения НАН Украины в рамках совместного проекта, поддержанного грантами РФФИ и Президиума НАН Украины.

Заканчивается вторая часть введением в наноэлектромагнетизм — еще одно новое направление, суть которого состоит в объединении макроскопической электродинамики и микроскопической квантовой теории электронных свойств наноматериала и которое включает линейную и нелинейную оптику, электроди-

намику и квантовую электродинамику нанотрубок, эффекты переноса излучения и антенные свойства нанотрубок. Основы наноэлектромагнетизма заложены работами известных исследователей: Г. Я. Слепяна и С. А. Максименко из Института ядерных проблем Белорусского государственного университета, А. Лахтакиа, П. Бурке, и Г. Хансона из (США), а также их коллег и соавторов, на основе публикаций которых и написан этот раздел.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

П. Н. Дьячков

E-mail: p_dyachkov@rambler.ru

Строение и свойства нанотрубок

Выслушай то, что скажу,
и ты сам, несомненно, признаешь,
что существуют тела,
которых мы видеть не можем.

Лукреций

1.1. Аллотропические формы углерода

Углерод — химический элемент с порядковым номером 6, атомной массой 12 и электронной конфигурацией атома С в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$. Уникальная способность атомов углерода соединяться между собой с образованием прочных и длинных цепей и циклов привела к возникновению громадного числа разнообразных органических соединений углерода и возникновению жизни.

1.1.1. Гибридизация

Четыре внешних (валентных) электрона атома углерода не одинаковы — они соответствуют $2s$ - и $2p$ -орбиталям (рис. 1); в основном состоянии свободного атома углерода $2s^2 2p^2$ два электрона не спарены. При образовании химической связи один $2s$ -электрон переходит на $2p$ -орбиталь (для этого требуется около 402 кДж/моль) так, что состояние атома может быть выражено как $2s^1 2p^3$. В результате получается атом с тремя $2p$ - и одним $2s$ -электроном: $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.

Химическую связь между атомами углерода часто описывают в терминах представлений о гибридных орбиталях углерода. Возможны три вида гибридизации: sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизация.

При гибридизации типа sp смешиваются две атомные орбитали (АО) s и, например, p_x . При этом орбитали, например, p_y и p_z не меняются, а орбитали p_x и s дают гибридную форму. Так как гибридная функция может иметь вид $s + p_x$ или $s - p_x$, полу-

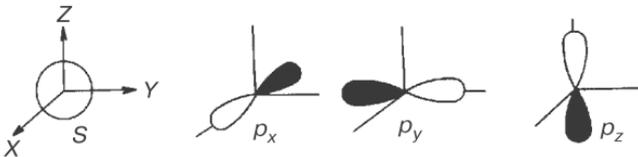


Рис. 1. Схематичный вид s -, p_x -, p_y - и p_z -АО. Закрашены области, где функции принимают отрицательные значения

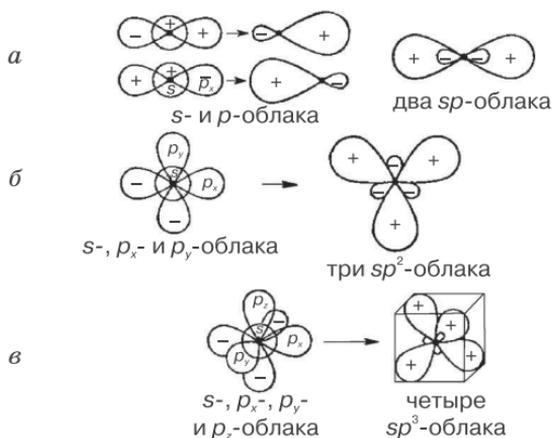


Рис. 2. Схема гибридизации электронных состояний: *а* — образование двух sp -гибридных облаков, *б* — образование трех sp^2 -гибридных облаков, *в* — образование четырех sp^3 -гибридных облаков

чаются две противоположно направленные орбитали (рис. 2, *а*). Такая гибридизация орбиталей способствует образованию тройных связей $C\equiv C$ и формированию линейных цепочек из атомов углерода.

Если происходит гибридизация одной s - и двух p -функций, например p_x и p_y (p_z остается неизменной), получаются три атомные гибридные орбитали типа sp^2 . Эти орбитали на схеме имеют вид клеверного листа (рис. 2, *б*). Такой вид гибридных орбиталей используют для описания двойных связей $C=C$ и образования разветвленных плоских структур типа сетки связей в графите.

При гибридизации типа sp^3 смешиваются все валентные атомные s - и p -орбитали. Эти четыре гибридные орбитали углерода направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого помещается атом углерода. Гибридизация типа sp^3 характерна для ординарных связей $C-C$; она способствует образованию трехмерных (объемных) структур из атомов C и наблюдается, например, в метане и алмазе.

1.1.2. Алмаз

Обычными формами существования углерода в свободном состоянии являются алмаз и графит. Основное отличие в строении алмаза и графита — кристаллическая решетка.

Структура кристаллической решетки алмаза показана на рис. 3. Элементарная ячейка кристалла алмаза представляет со-



Рис. 3. Структура кристаллической решетки алмаза

стоянии ($1,54 \text{ \AA}$) друг от друга. Каждый из них связан с другими атомами С неполярной ковалентной связью, и вместе они образуют в кристалле, каких бы размеров он ни был, одну гигантскую молекулу.

1.1.3. Графит

Структура кристаллической решетки графита показана на рис. 4. Кристаллы графита построены из параллельных друг другу плоскостей, в которых атомы углерода расположены по углам

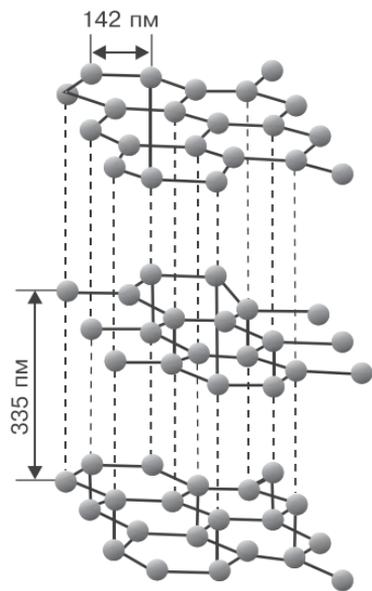


Рис. 4. Структура кристаллической решетки графита

бой тетраэдр, в центре и четырех вершинах которого расположены атомы углерода. Атомы, расположенные в вершинах тетраэдра, образуют центр нового тетраэдра и, таким образом, каждый из них также окружен еще четырьмя атомами и т. д. Координационное число углерода в решетке алмаза, следовательно, равно четырем. Все атомы углерода в кристаллической решетке расположены на одинаковом расстоянии

($1,54 \text{ \AA}$) друг от друга. Каждый из них связан с другими атомами С неполярной ковалентной связью, и вместе они образуют в кристалле, каких бы размеров он ни был, одну гигантскую молекулу.

правильных шестиугольников. Расстояние между соседними атомами углерода (сторона каждого шестиугольника) — $1,42 \text{ \AA}$, между соседними плоскостями — $3,35 \text{ \AA}$. Каждая плоскость несколько смещена по отношению к соседним плоскостям (рис. 4), а каждый атом углерода в плоскостях графита (в графеновых плоскостях) связан с тремя соседними атомами неполярными ковалентными связями. Связь между атомами углерода, расположенными в соседних плоскостях, очень слабая (межмолекулярная, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса). В связи с такими особенностями, кристаллы графита легко расслаиваются на отдельные чешуйки даже при малых нагрузках.

Теплопроводность графита, измеренная в направлении плоскости слоев, в пять раз больше теплопроводности, измеренной в поперечном направлении; электрическая проводимость же в плоскостном направлении в десять тысяч раз(!) превышает проводимость в поперечном направлении.

1.1.4. Карбин

Третью форму элементарного углерода — карбин — открыли в 60-х годах XX века [2]. Карбин представляет собой линейную структуру. Это цепочки из атомов углерода, сшитые двойными связями $(=C=C=)_\infty$ или чередующиеся одинарными и тройными связями $(-C\equiv C-)_\infty$. Сверхпрочный конструкционный материал последних лет — углеродные волокна — образован поликристаллическим карбином. Такие сверхпрочные волокна обладают проводящими свойствами.

Совсем недавно линейные цепочки из атомов углерода длиной до 100 нм наблюдали и внутри нанотрубок, причем их присутствие существенно влияет на электрические свойства нанотрубок [3].

1.1.5. Фуллерены

Еще совсем недавно считали, что углерод может существовать лишь в двух формах — в виде графита и в виде алмаза. Но экспериментальные исследования последних лет поколебали эту аксиому. В 1985 году была открыта ранее неизвестная форма углерода — фуллерены.

Молекула фуллерена C_{60} представляет собой замкнутую сферу, составленную из правильных пятиугольников и шестиугольников с атомами углерода в вершинах (рис. 5) и имеющую структуру усеченного икосаэдра. Эта фигура формируется двадцатью шестиугольниками и двенадцатью пятиугольниками и она высокосимметрична: у нее существуют 6 осей пятого порядка, проходящих через 12 противоположно лежащих пятиугольников, 10 осей третьего порядка, проходящих через 20 противоположно лежащих шестиугольников, 30 осей второго порядка, проходящих через противоположно лежащие шестьдесят ребер типа

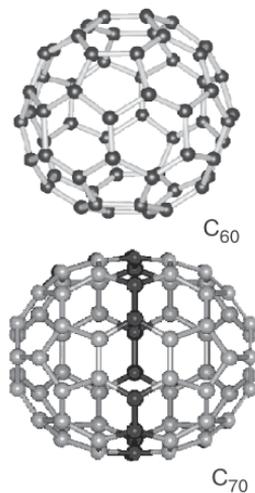


Рис. 5. Структуры фуллеренов C_{60} и C_{70}

шестиугольник-шестиугольник, 30 осей второго порядка, проходящих через все противоположные шестьдесят вершин фигуры. Существует также несколько типов плоскостей симметрии пятого, третьего и второго порядков.

Происхождение термина фуллерен связано с именем американского архитектора Букминстера Фуллера, который применял такие структуры при конструировании куполообразных зданий еще в конце XIX и начале XX веков.

Надо сказать, что история открытия фуллерена оказалась весьма эффектной и поучительной: в ней пересеклись простые геометрические соображения, квантово-химический расчет и астрономические наблюдения, которые предшествовали лабораторному химическому эксперименту. Еще в 1970 году японский ученый Осава предположил высокую стабильность молекулы C_{60} в виде усеченного икосаэдра [4], а в 1973 году советские химики Д. А. Бочвар и Е. Г. Гальперн [5] провели первые квантово-химические расчеты такой гипотетической структуры — замкнутого полиэдра C_{60} . Расчет показал, что подобная структура углерода имеет закрытую электронную оболочку и действительно должна обладать высокой энергетической стабильностью. Эти работы были малоизвестны вплоть до второй половины 1980-х годов, пока не получили неожиданного экспериментального подтверждения в астрономии. Мощным стимулом к исследованию и синтезу новых форм углерода стало предположение о том, что источником диффузных полос (известных еще с тридцатых годов двадцатого столетия), испускаемых межзвездной материей в ближнем ИК-диапазоне, являются молекулы C_{60} , имеющие структуру усеченного икосаэдра. В лабораторных условиях впервые подобная молекула была зарегистрирована в масс-спектрах сажи как углеродный кластер с магическим числом 60 [6–9]. Это послужило началом исследования различных свойств данного кластера. В результате была надежно идентифицирована замкнутая сферическая структура молекулы C_{60} , объясняющая ее повышенную стабильность.

Наряду с этим было показано, что высокой стабильностью обладает также и молекула C_{70} , имеющая форму замкнутого сфероида. В настоящее время установлено, что элементарный углерод способен образовывать сложные вогнутые поверхности, состоящие из пяти-, шести-, семи- и восьмиугольников. Открыты бесчисленные формы элементарного углерода, от самого низшего фуллерена C_{20} , обнаруженного совсем недавно [10] и име-

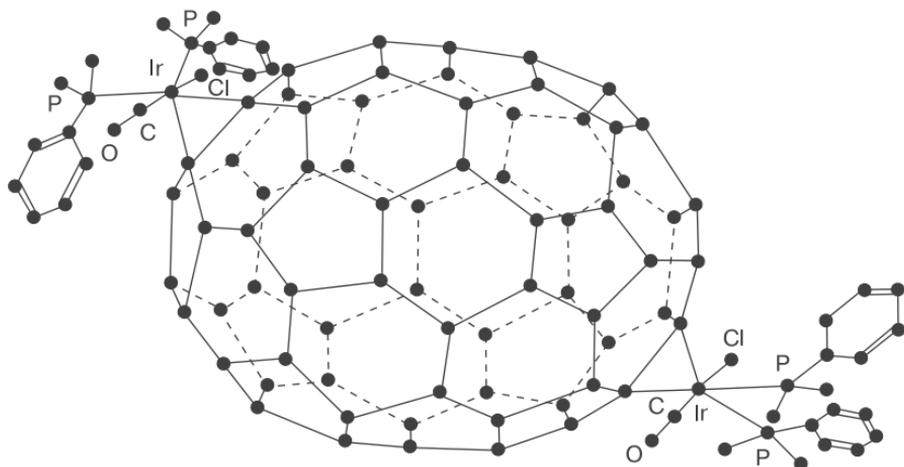


Рис. 6. Пример фуллерена C_{70} со сложными координационными аддендами на поверхности углеродной сетки связей [20]

ющего форму правильного додекаэдра, состоящего из 12 углеродных пятиугольников, до гигантских фуллеренов, состоящих из сотен атомов, многослойных «матрешек», «луковичных» структур и т. д. [11–19].

Создание к 1990 году эффективной технологии синтеза, выделения и очистки фуллеренов в конечном итоге привело и к открытию многих необычных свойств этих соединений. Электрические, оптические и механические свойства фуллеренов в конденсированном состоянии указывают как на большое разнообразие физических явлений, происходящих при участии фуллеренов, так и на значительные перспективы их использования в электронике, оптоэлектронике и других областях техники.

С открытием фуллеренов многие связывают и возможный переворот в органической химии. Молекулы фуллеренов, в которых атомы углерода связаны между собой как

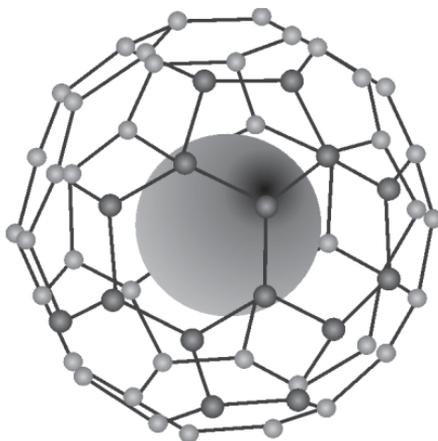


Рис. 7. Структура эндоэдрального комплекса с одним атомом в центре углеродного кластера

одинарными, так и двойными связями, являются трехмерными аналогами ароматических структур. К внешней поверхности фуллеренов могут присоединяться атомы различных химических элементов, например, фтора, водорода и др., а также довольно сложные химические группы (рис. 6).

Уникальными соединениями фуллеренов являются эндоэдральные комплексы (рис. 7). В этих соединениях, уже синтезируемых в макроколичествах, один или несколько атомов металлов, неметаллов или даже отдельных молекул помещаются внутри углеродной сферы.

Фуллерены в конденсированном состоянии называются фуллеритами, а фуллериты, легированные металлами или другими присадками, — фуллеридами.

1.1.6. Нанотрубки

Нанотрубки и фуллерены можно объединить общим названием «углеродные каркасные структуры». Углеродные каркасные структуры — это большие (а иногда гигантские) молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода. Можно даже говорить, что углеродные каркасные структуры — это новая аллотропическая форма углерода, открытая в самом конце прошлого века. Главная особенность этих молекул — их форма: они выглядят как замкнутые, пустые внутри оболочки.

Не содержащая дефектов одностенная углеродная нанотрубка представляет собой свернутую в виде цилиндра ленту с упаковкой атомов по типу графита (рис. 8).

Чтобы представить пространственное расположение атомов в идеальной однослойной нанотрубке, отложим на графитовом слое вектор $\mathbf{C} = (n\mathbf{a}_1, m\mathbf{a}_2)$, где \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 — базисные векторы, а n и m — целые числа. Через точки начала и конца этого вектора проведем перпендикулярно ему две прямые (L и L') и вырежем из слоя бесконечную ленту вдоль этих линий. Свернем ленту в цилиндр так, чтобы прямые L и L' совместились. У этого цилиндра L будет образующей, а длина окружности равна модулю вектора \mathbf{C} . Так мы получим структурную модель нанотрубки (n, m) . Такая трубка не образует швов при сворачивании.

В общем случае нанотрубки обладают винтовой осью симметрии (тогда они хиральны). Нехиральными оказываются нанотрубки $(n, 0)$ и (n, n) , в которых углеродные шестиугольники ориентированы параллельно и перпендикулярно оси цилиндра, соответственно. По внешнему виду поперечного среза нано-

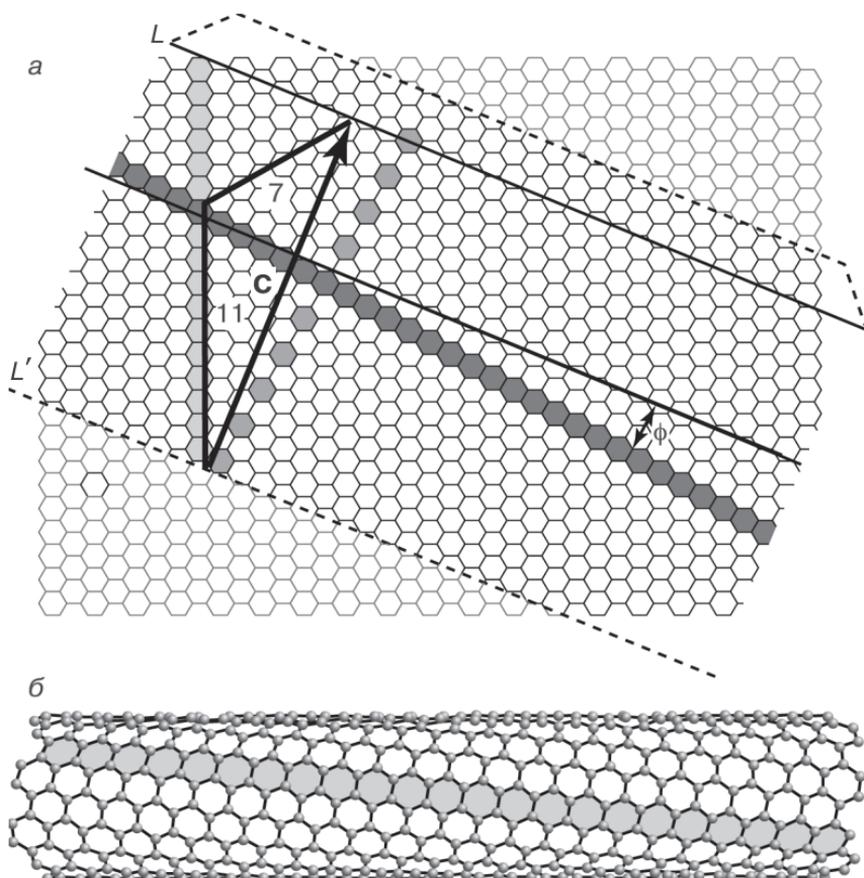


Рис. 8. Построение структурной модели нанотрубки: *a* — графитовый слой и лента (11, 7); *б* — нанотрубка (11, 7). Кроме индексов (n, m) геометрию нанотрубки можно охарактеризовать длиной окружности цилиндра C и углом хиральности Φ . Если вектор C совпадает с вертикальной или наклонной «разрезанной» линией шестиугольников, получаются нехиральные трубки $(n, 0)$ и (n, n)

трубки $(n, 0)$ называют нанотрубками типа «зигзаг», а нанотрубки (n, n) — нанотрубками типа «кресло» (рис. 9).

Нанотрубки бывают открытыми и закрытыми с одного или двух концов. В закрытых нанотрубках концы трубочек заканчиваются полусферическими крышечками, составленными из шестиугольников и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молекулы фуллерена. Наличие крышечек на концах

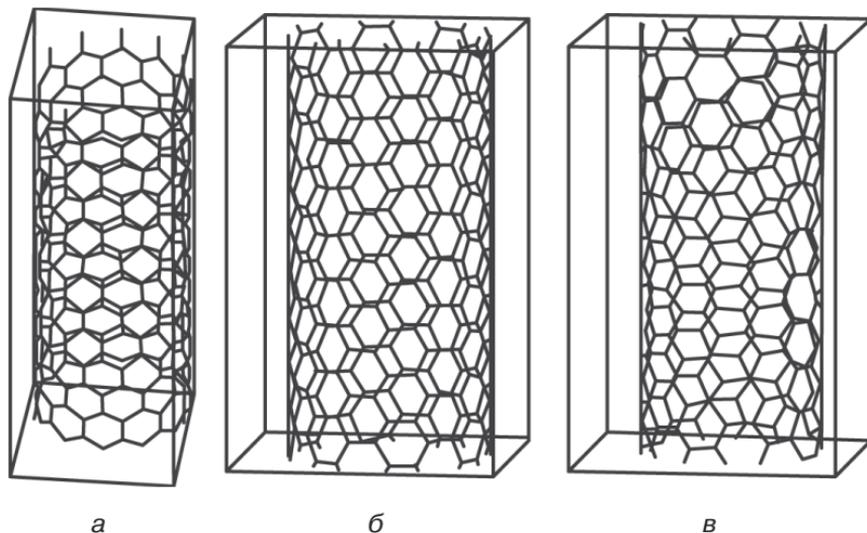


Рис. 9. Примеры нанотрубок типа «зигзаг» (а), «кресло» (б) и хиральной нанотрубки (в)

нанотрубок позволяет рассматривать нанотрубки как предельный случай молекул фуллеренов, длина продольной оси которых значительно превышает диаметр.

Индексы хиральности нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют ее структуру, в частности, ее диаметр d . Эта взаимосвязь очевидна и имеет следующий вид:

$$d = \frac{d_0 \sqrt{3}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm},$$

где $d_0 = 0,142$ нм — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. До недавнего времени самой тонкой наблюдаемой была нанотрубка (4, 0). Такая трубка получается внутри цилиндрических каналов кристаллов цеолитов. Но в 2004 г. удалось обнаружить нанотрубку (2, 0) внутри другой нанотрубки.

Однослойные (иначе — одностенные) нанотрубки синтезируют разрядно-дуговым и лазерным методом; они почти всегда кривые и обычно перепутаны друг с другом (рис. 10). Нанотрубки образуют жгуты, свернутые в клубки и запутанные причудливым образом [21, 22].

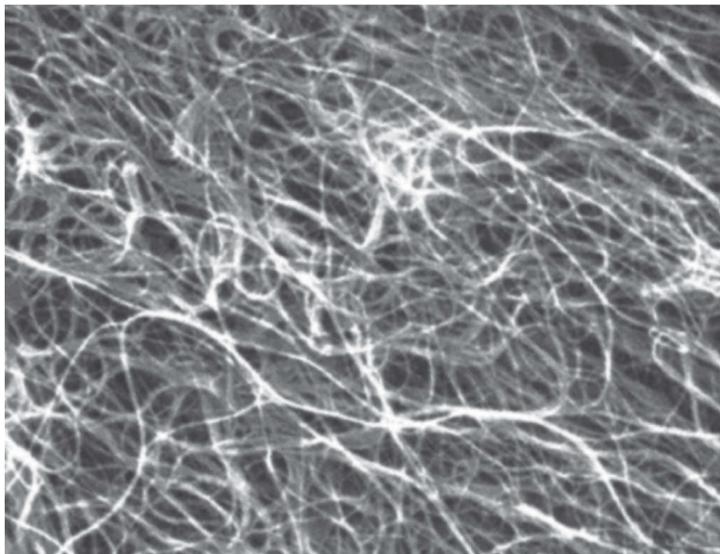


Рис. 10. Изображение массива нанотрубок, полученное с помощью электронного микроскопа [18]

Тем не менее, здесь мы почти всегда будем говорить именно об однослойных нанотрубках, так как именно на них проведены наиболее точные и воспроизводимые эксперименты и они легче поддаются теоретическому описанию.

Многослойные нанотрубки могут иметь вид матрешки или быть рулонными (рис. 11). Матрешки, как ясно из названия, составлены из нескольких вложенных друг в друга однослойных трубок, числом примерно до двадцати. Рулонные нанотрубки всегда состоят из одного графитового листа. Многослойные нанотрубки гораздо крупнее однослойных; их можно увидеть с помощью растрового электронного микроскопа, а индивидуальные однослойные нанотрубки наблюдаются только просвечивающим электронным микроскопом высокого разрешения.

Различить трубку-матрешку и трубку-рулон крайне сложно, для этого надо получить четкое изображение поперечного сечения структуры. Наблюдают также спиральные нанотрубки. Среднее расстояние между соседними слоями в матрешках и рулонах такое же, как и в графите. Химические свойства рулона, спирали и матрешки несколько различны.

По мере увеличения числа слоев все в большей степени проявляются отклонения от идеальной цилиндрической формы.

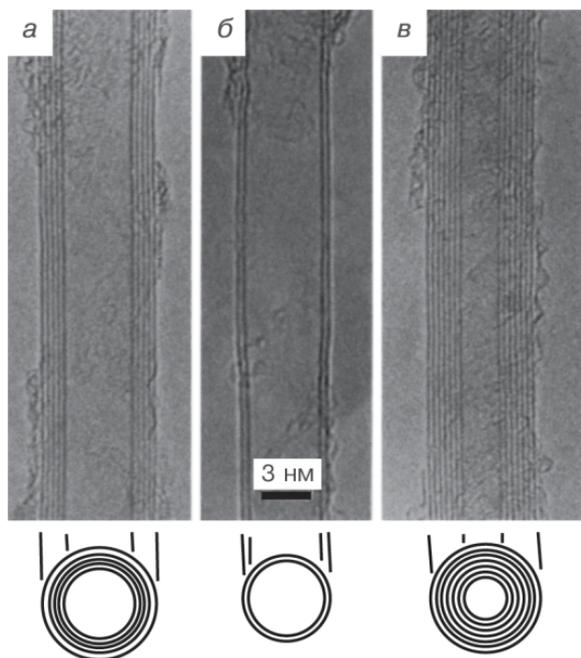


Рис. 11. Изображения нанотрубок, полученные Ииджимой с помощью электронной микроскопии, и модели их поперечного сечения. Нанотрубки из пяти (*а*), двух (*б*) и семи (*в*) графитовых слоев

В некоторых случаях внешняя оболочка приобретает форму многогранника. Иногда поверхностный слой представляет собой структуру с неупорядоченным расположением атомов углерода.

В других случаях на идеальной гексагональной сетке внешнего слоя нанотрубки образуются дефекты в виде пятиугольников и семиугольников, приводящие к нарушению цилиндрической формы [23, 25]. Наличие пятиугольника вызывает выпуклый, а семиугольника — вогнутый изгиб цилиндрической поверхности нанотрубки. Подобные дефекты и ведут к появлению изогнутых и спиралевидных нанотрубок.

Пустоты внутри нанотрубок, как и в случае фуллеренов, могут быть заполнены. Удалось даже поместить внутрь нанотрубки целую цепочку из фуллеренов с уже внедренными в них атомами гадолиния. На рис. 12 схематично показана структура такой нанотрубки и приведен снимок, полученный с помощью электронной микроскопии.

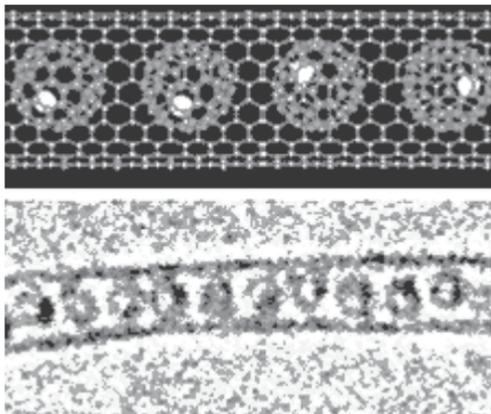


Рис. 12. Структурная модель (вверху) и полученное с помощью электронной микроскопии изображение (внизу) нанотрубки $\text{Gd}@C_{60}@SWNT$

Отметим, что для таких соединений разработаны специальные химические обозначения. Описанная выше структура записывается как $\text{Gd}@C_{60}@SWNT$, что означает Gd внутри C_{60} внутри однослойной нанотрубки (SWNT — single wall nanotube).

В основе создания почти всех электронных устройств, изготавливаемых с применением нанотрубок, лежат идеи о строении и свойствах идеальных бездефектных нанотрубок. С другой стороны, для управления электронными свойствами этих структур иногда в них целенаправленно создают дефекты, например, с помощью ионного или электронного облучения. В связи с этим возникает довольно важная задача оценки совершенства структуры и контроля содержания дефектов. Для этого чаще всего используют спектроскопию комбинационного рассеяния или электронную микроскопию. В областях дефектов нарушается симметрия нанотрубок, и становятся возможны запрещенные переходы, по которым можно судить о структуре точечных дефектов [26, 27]. Кроме того, вблизи дефектов решетка нанотрубки становится более мягкой, что может проявляться в виде сдвигов полос разрешенных переходов таких спектров. Методами электронной микроскопии можно непосредственно получить изображения локальных дефектов (рис. 13) [28–30].

Однако спектроскопия комбинационного рассеяния света обладает недостаточным разрешением для детектирования одиночного точечного дефекта, а электронная микроскопия — метод очень трудоемкий и медленный. Оказалось, что с помощью селективного электрохимического осаждения металла можно

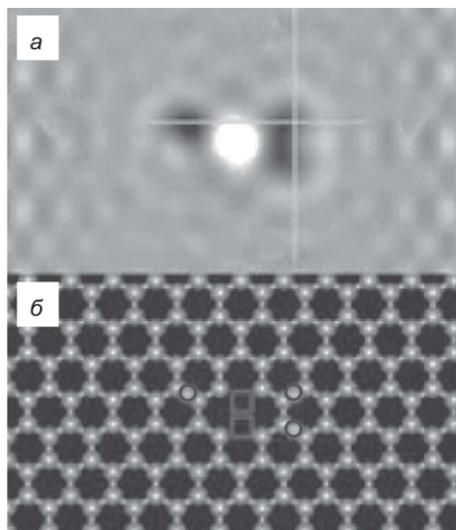


Рис. 13. Изображение дефекта в нанотрубке, полученное с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (а) и структурная модель этого дефекта в виде двойной вакансии (отсутствуют два соседних атома С) с тремя адсорбированными атомами на центрах связей С–С (б). Для создания дефекта нанотрубку облучали электронами [28]

пометить точечные дефекты в нанотрубке, количественно определить их содержание в нанотрубке и даже сделать их видимыми для невооруженного глаза [31]. Эксперименты по осаждению никеля из раствора электролита, выполненные с помощью электрохимической ячейки, показали, что из-за нарушения гексагональной сетки связей, например, в результате разрыва углеродных связей в области вакансии, дефекты обладают более высокой реакционной способностью, а потому именно на дефектах происходит электрохимическое осаждение металла. На рис. 14 изображена нанотрубка с никелевыми кластерами, выращенными на дефектах нанотрубки длиной 2 мкм и диаметром 1,8 нм. Увеличение продолжительности электрохимической реакции приводит к постепенному росту металлических кластеров, так что, в конце концов, они становятся видимыми. Электрохимическую реакцию можно обратить и полностью удалить депозит.

По длине нанотрубок самого высокого качества, полученных разложением метана, наблюдается в среднем только один дефект на 4 мкм, и дефекты собираются в областях более высокой кривизны нанотрубки. По совершенству строения такие нанотрубки не уступают лучшим образцам кристаллического кремния.

Рис. 14. Нанотрубка длиной 2 мкм и диаметром 1,8 нм с локализованными на дефектах никелевыми кластерами [31]



Углеродные наноструктуры продолжают удивлять многообразием форм. Недавно наблюдали самопроизвольное сворачивание в змейку однослойных нанотрубок диаметром от 0,8 до 4 нм в процессе их выращивания методом химического осаждения паров на подложке из аморфного диоксида кремния [32]. Характер самоорганизации нанотрубок виден из представленных микроизображений, которые получены с помощью сканирующего электронного и атомного силового микроскопов (рис. 15). Змеевидные структуры отрастают от аморфных полосок SiO_2 , а форма и структура змейки зависит от скорости и направления потока газа относительно полосок оксида кремния.

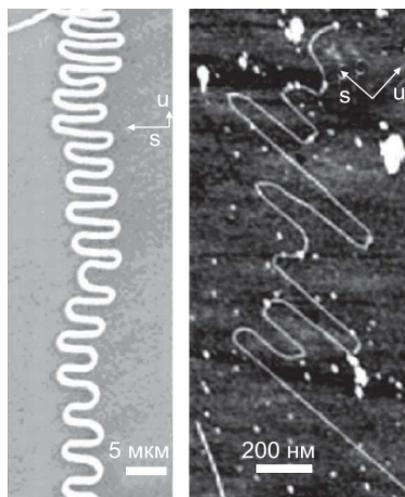


Рис. 15. Изображения свернутой в змейку нанотрубки, полученные с помощью сканирующего электронного (слева) и атомного силового (справа) микроскопов [32]

1.2. Получение нанотрубок

1.2.1. Разрядно-дуговой метод

Разрядно-дуговой метод, впервые примененный Ииджимой для получения углеродных нанотрубок, по сей день остается самым популярным [33–69]. В этом методе используют термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере гелия. Данный метод, лежащий также в основе наиболее эффективной технологии производства фуллеренов, позволяет получить нанотрубки в количестве, достаточном для детального исследования их физико-механических свойств.

Процесс синтеза осуществляется в камере, заполненной гелием под давлением около 500 Торр (рис. 16). На торцевой поверхности катода образуется осадок, в котором формируются углеродные нанотрубки. Наибольшее количество нанотрубок образуется, когда ток плазмы минимален и его плотность составляет около 100 А/см^2 . В экспериментальных установках напряжение между электродами обычно составляет около 15–25 В, ток разряда — несколько десятков А, а расстояние



Рис. 16. Камера для разрядно-дугового метода получения нанотрубок в атмосфере гелия, включающая анод и катод из графита, источник напряжения и насос

между концами графитовых электродов — 1–2 мм. В процессе синтеза около 90% массы анода осаждается на катоде.

Образующиеся нанотрубки имеют длину порядка 40 мкм. Они нарастают на катоде перпендикулярно плоской поверхности его торца и собираются в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Пучки нанотрубок регулярно покрывают поверхность катода, образуя сотовую структуру (рис. 17). Пространство между пучками нанотрубок заполнено смесью неупорядоченных наночастиц и одиночных нанотрубок. Содержание нанотрубок в углеродном осадке (депозите) может приближаться к 60%.

Продукты распыления содержат, наряду с частицами графита, также некоторое количество фуллеренов, осаждающихся на охлажденных стенках разрядной камеры, а также на поверхности катода, более холодного, чем анод. Для разделения компонентов полученного осадка используется ультразвуковое диспергирование. Катодный депозит помещают в метанол и обрабатывают ультразвуком. В результате получается суспензия, которая после добавления воды подвергается разделению на центрифуге. Крупные частицы сажи прилипают к стенкам центрифуги, а нанотрубки остаются в суспензии. Затем нанотрубки промывают в азотной кислоте и просушивают в газообразном потоке кислорода и водорода в соотношении 1 : 4 при температуре 750 °С в течение 5 мин. В результате такой обработки получается достаточно легкий и пористый материал, состоящий из многослойных нанотрубок со средним диаметром 20 нм и длиной около 10 мкм.

При использовании для получения нанотрубок электрической дуги с графитовым электродом образуются преимущественно многослойные нанотрубки, диаметр которых лежит в диапазоне от одного до нескольких десятков нанометров. Распределения нанотрубок по размерам и углу хиральности критическим образом зависят от условий горения дуги и не воспроизводятся от одного

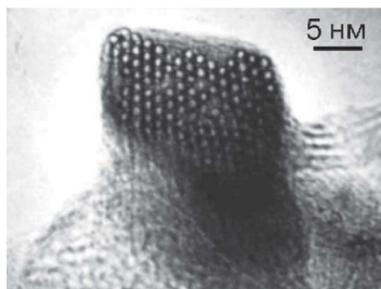


Рис. 17. Сотовая структура в пучке нанотрубок диаметром 1,4 нм. Изображение получено с помощью трансмиссионного электронного микроскопа

эксперимента к другому. Частичное преодоление указанной проблемы стало возможным благодаря использованию процедуры обработки материала сильными окислителями [70–74].

Методы очистки и обработки нанотрубок с помощью окислителей основаны на том, что реакционная способность протяженного графитового слоя, содержащего только шестичленные графитовые кольца и составляющего поверхность нанотрубок, значительно меньше, чем реакционная способность сфероидальных углеродных поверхностей, содержащих также некоторое количество пятичленных колец. Такие пятичленные кольца легко разрушаются под действием окислителей.

1.2.2. Метод химического осаждения из пара

Так называемым методом химического осаждения из пара, т. е. простым пропусканием углеводорода (чаще всего ацетилена) над кобальт- или никельсодержащим катализатором при температурах 500–800 °С, тоже можно получить углеродные нанотрубки (рис. 18) [75–79].

Совсем недавно удалось установить механизм роста нанотрубок из газовой фазы. Для получения картины роста (рис. 19) в реальном времени непосредственно внутри трансмиссионного электронного микроскопа высокого разрешения при 500 °С проводили каталитическую реакцию взаимодействия метана с закрепленными на носителе наночастицами никеля диаметром 5–20 нм. Установлено, что на поверхности частиц катализатора

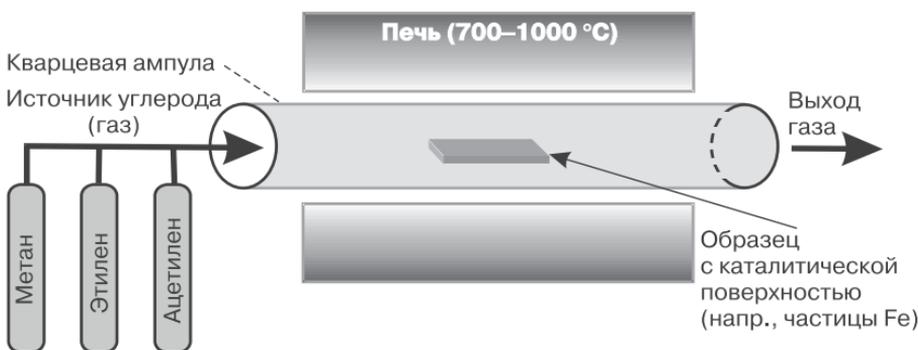


Рис. 18. Схема установки для получения нанотрубок методом химического осаждения из пара. В кварцевую ампулу, помещенную в печь и нагретую до 700–1000 °С, подаются метан, этилен или ацетилен. Нанотрубки растут в присутствии переходных металлов

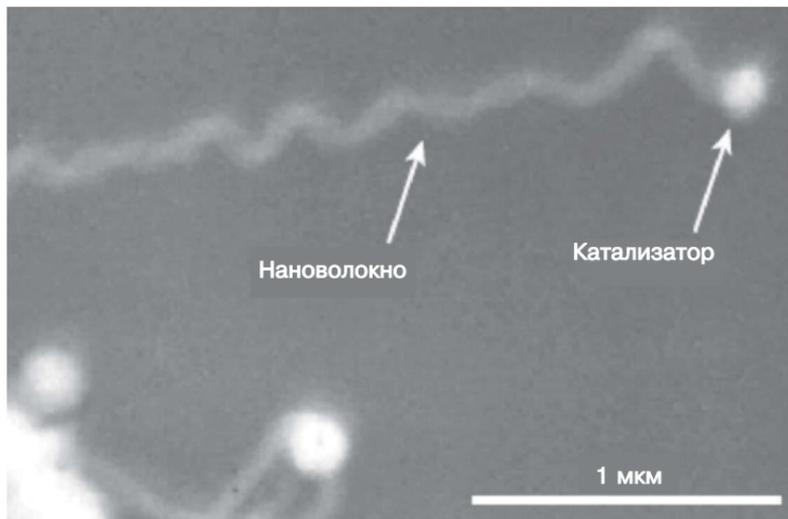


Рис. 19. Рост углеродной нанотрубки в газовой фазе при высоком давлении в присутствии катализатора [79]

происходит разложение молекулы углеводорода, а образующаяся в результате мистической самосборки нанотрубка буквально свисает с мелких частиц катализатора, которые в виде своеобразной головы оказываются захвачены в точке роста нанотрубки и стимулируют ее дальнейший рост. Образующиеся при этом многослойные нанотрубки имеют примерно тот же диаметр, что и частицы катализатора. Любопытно, что рост нанотрубок сопровождается изменением формы частиц катализатора, которые из сферических становятся вытянутыми и снова сферическими (именно на вытянутой форме как на шаблоне растет нанотрубка), при этом кристаллическая структура частиц катализатора в процессе реакции сохраняется. Для роста нанотрубки необходимо, чтобы некоторая часть катализатора находилась в контакте с парами углеводорода; если частица катализатора оказывается внутри нанотрубки, процесс роста нанотрубки приостанавливается.

Понимание механизма роста нанотрубок имеет большое значение и может в значительной мере определить методы получения нанотрубок с четко определенной структурой.

1.2.3. Метод лазерной абляции

Возможно, самый изощренный метод получения нанотрубок заключается в обстреле помещенной в вакуумную камеру графит-

товой мишени импульсным лазером [80–89]. Выбитый лазерным импульсом углерод оседает на близко расположенную холодную подложку в виде нанотрубок. Добавляя в мишень разные катализаторы, применяя одновременно несколько лазеров с разной длиной волны излучения, можно добиться получения нанотрубок разных видов (рис. 20).

До недавних пор считалось, что атмосфера гелия является необходимым условием образования одностенных нанотрубок в процессе лазерной абляции. Это приводило к усложнению и удорожанию экспериментов. Однако теперь метод усовершенствовали, применяют разряд не только в гелиевой, но и в водородной атмосфере, а также в атмосфере азота. При этом регулируют давление, применяют катализаторы — в результате в течение нескольких часов можно получить около одного грамма черного порошка, содержащего свыше 96% одних только нанотрубок.

Например, в атмосфере азота эксперименты проводят при температуре поверхности графитовой мишени 1200 °С и давлении азота в камере ~500 Торр. Излучение второй гармоники неодимового лазера с длительностью импульса 8 нс фокусируют на поверхность мишени, обеспечивая плотность энергии ~3 Дж/см². В графитовую мишень добавляют 1,2 ат. % примеси Ni и Co

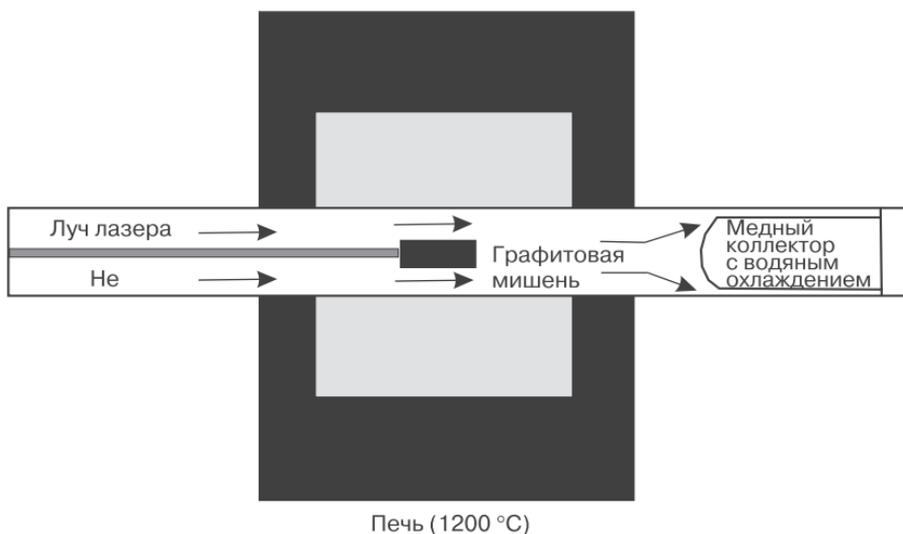


Рис. 20. Схема установки для получения нанотрубок методом лазерной абляции. Источник лазерного излучения, печь нагретая до 1200 °С, графитовая мишень, охлажденный коллектор, на поверхности которого растут нанотрубки

в качестве катализатора. Образующаяся в результате сажа содержит до 50% однослойных нанотрубок диаметром 1,3–1,4 нм. Часть трубок соединена в жгуты диаметром до 30 нм. Измерения, выполненные методом спектроскопии энергетических потерь электронов, показывают, что полученные нанотрубки практически не содержат азота. Выход и структурные характеристики нанотрубок аналогичны соответствующим параметрам нанотрубок, синтезированных в атмосфере гелия.

1.2.4. Нанотрубки из спирта

Углеродные нанотрубки можно получать даже из спирта [90]. В качестве катализатора при этом используют ацетаты железа и кобальта, растворенные в этиловом спирте и смешанные с мелкодисперсным порошком цеолита. Массовое содержание железа и кобальта составляло 2,5% каждого. Полученную суспензию в течение 10 мин подвергали ультразвуковой обработке, затем высушивали в течение 24 ч при 80 °С. Полученный порошок (светло-желтого цвета) загружали в ванночку, которую помещали в кварцевую трубку и нагревали в электрической печи в течение 30 мин в потоке аргона до температуры 600–800 °С. Затем в печь в течение 10 мин подавали пары этилового спирта из резервуара, находящегося при комнатной температуре. Давление паров спирта в трубке регулировали изменением температуры резервуара. Положительный результат получили при давлении паров ~5 Торр.

Полученные образцы сажи черного цвета анализировали с помощью спектрометра комбинационного рассеяния, сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов. В саже зарегистрированы однослойные углеродные нанотрубки диаметром ~1 нм. При повышении температуры синтеза средний диаметр нанотрубок увеличивался. Замена этилового спирта на метиловый не приводила к принципиальным изменениям параметров синтезируемых нанотрубок, а лишь сопровождалась небольшим увеличением их среднего диаметра. Причину позитивного влияния спирта на синтез нанотрубок приписывают наличию радикалов ОН, которые способствуют очищению материала, содержащего углеродные нанотрубки, от частиц аморфного углерода.

1.2.5. Диспергирование нанотрубок

В результате синтеза, как правило, получают нанотрубки, объединенные в жгуты или пучки, поэтому для получения индиви-

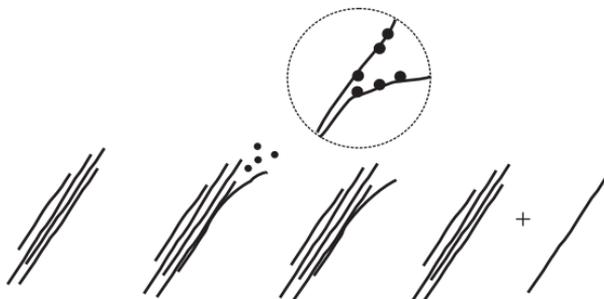


Рис. 21. Механизм отделения нанотрубки от пучка (в направлении слева направо)

дуальных нанотрубок их необходимо разделить. Обычно для этого исходный материал переносят в жидкую среду и подвергают воздействию ультразвука. При этом нанотрубки разделяются, но достаточно большая мощность ультразвукового излучения может вызвать их повреждение. Для смягчения условий диспергирования нанотрубок и для приготовления водных и органических растворов иногда используют поверхностно-активные вещества или полимеры [91]. Ультразвуковая обработка способствует образованию зазоров на концах пучков и облегчает проникновение поверхностно-активного вещества в пространство между нанотрубками (рис. 21). Образующиеся в результате аддукты индивидуальных нанотрубок с поверхностно-активными веществами сравнительно легко могут быть переведены в растворы.

1.2.6. Управляемый рост упорядоченных рядов углеродных нанотрубок

На кремниевой подложке, покрытой слоем оксида кремния, удается синтезировать даже упорядоченные по заданному рисунку ряды углеродных нанотрубок [92–94]. С одинаковым успехом упорядочиваются и вертикальные, и горизонтальные по отношению к поверхности подложки трубки, причем и те, и другие можно получить даже на одной подложке. Структуры с горизонтально и вертикально упорядоченными нанотрубками необходимы для создания интегральных схем, наноэлектромеханических устройств, дисплеев.

Синтез осуществляется с использованием процесса химического осаждения из пара с катализатором в газовой фазе. В ка-

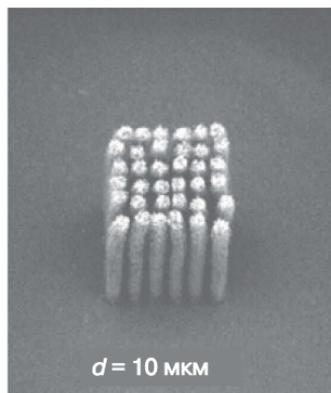
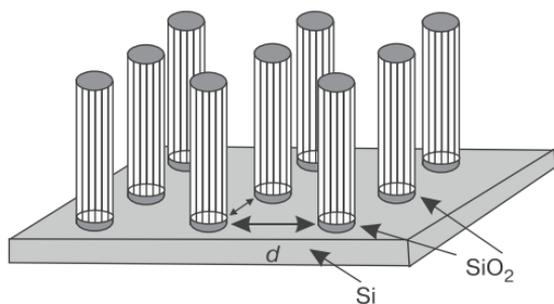


Рис. 22. Получение колонок из вертикально упорядоченных блоков многостенных нанотрубок: схема (слева) и результат (справа) [92]

честве катализатора используется смесь ксилола и ферроцена ($C_8H_{10}/Fe(C_5H_5)_2$). Предварительно на подложке литографически задается рисунок, который определяет места начала роста нанотрубок и управляет направлением их роста — вертикально или горизонтально подложке. Картина роста определяется также тем, что нанотрубки растут только на оксиде кремния, но не на чисто кремниевой поверхности. Затем подложка подвергается воздействию паров катализатора при $800\text{ }^\circ\text{C}$. В результате катализатор концентрируется на подложке в канавках оксида кремния, где в дальнейшем и вырастают нанотрубки высотой до 1–2 мкм в зависимости от времени процесса (скорость роста — 10 мкм/мин).

Для получения горизонтально направленных нанотрубок используют подложки с глубоко протравленными канавками, разделенными полосками SiO_2 . Рис. 22 и 23 иллюстрируют результаты роста таких структур.

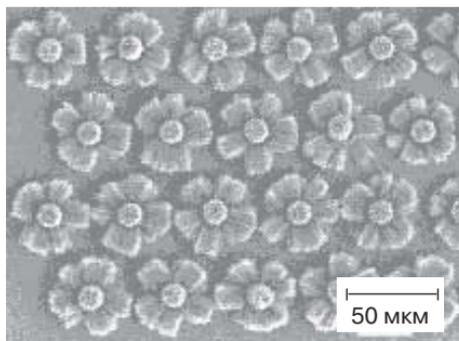


Рис. 23. Рисунок из ортогонально ориентированных нанотрубок: вертикальные в центре и горизонтальные по краям [92]

Описанный процесс можно реализовать на подложках большой площади, и он полностью совместим со стандартной кремниевой технологией производства интегральных схем.

1.2.7. Длинные нити из нанотрубок

Получены нити миллиметровой толщины из упорядоченных одностенных нанотрубок длиной в десятки сантиметров и [95]. Интерес к таким нитям обусловлен потенциальными возможностями создания на их основе прочных высокопроводящих микрокабелей и т. п. Нити получают прямым синтезом с помощью каталитического метода осаждения из пара в вертикальной печи пиролизом *n*-гексана. Раствор *n*-гексана с добавками ферроцена (0,018 г/мл) и тиофена (0,4% масс.) со скоростью 0,5 мл/мин подается в реактор, нагретый до температуры пиролиза *n*-гексана (1423 К). В качестве газа-носителя используется водород, подаваемый со скоростью 250 мл/мин. При этом одностенные углеродные нанотрубки образуются непрерывно с выходом 0,5 г/ч и самопроизвольно собираются в нити. Добавление тиофена необходимо для формирования одностенных нанотрубок, в противном случае идет синтез многостенных нанотрубок. В отсутствие водорода выход продукта резко падает. Использование других углеводородов оказалось менее эффективно.

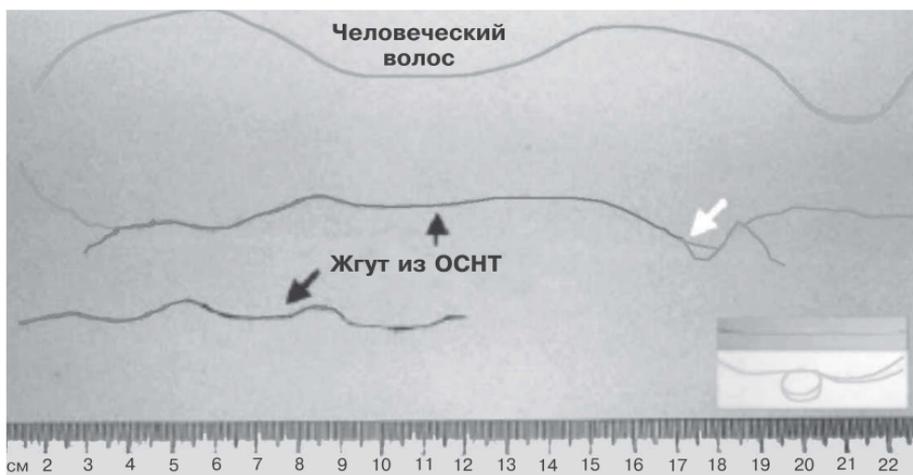


Рис. 24. Фотография двух нитей из одностенных нанотрубок (ОСНТ) длиной 10 и 20 см и толщиной 0,3 и 0,5 мм в сравнении с человеческим волосом. Вставка, на которой показана вытянутая нить и нить с узлом, демонстрирует высокую гибкость нитей [95]

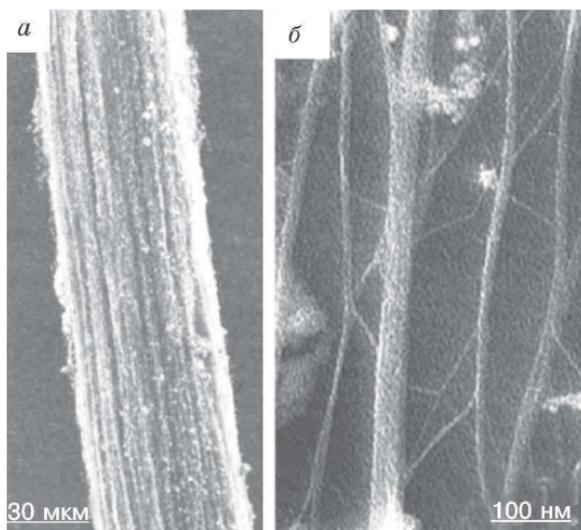


Рис. 25. Электронно-микроскопическое изображение нитей при высоком (*a*) и низком (*б*) разрешении [95]

Нити образованы параллельными жгутами из нанотрубок. Спектральные измерения нитей свидетельствуют о том, что нити включают как металлические, так и полупроводниковые нанотрубки преимущественно с диаметрами 1,1–1,7 нм. Из-за неравномерности распределения нанотрубок на волокне и дефектов структуры модуль Юнга у нитей на порядок меньше, чем у индивидуальных одностенных нанотрубок.

1.2.8. Самые тонкие нанотрубки

Уменьшение диаметра нанотрубки сопровождается возрастанием энергии стерических напряжений, что должно препятствовать образованию изолированных нанотрубок малого диаметра [96–100]. Однако имеется определенный интерес к получению тонких нанотрубок: они могут проявить неожиданные физические свойства вследствие сильной гибридизации σ - и π -состояний. Согласно теоретическим оценкам, изолированные нанотрубки с диаметром менее 4 Å должны быть неустойчивы. Неудивительно, что самые тонкие нанотрубки получают внутри многослойных нанотрубок или в кристаллической матрице (рис. 26).

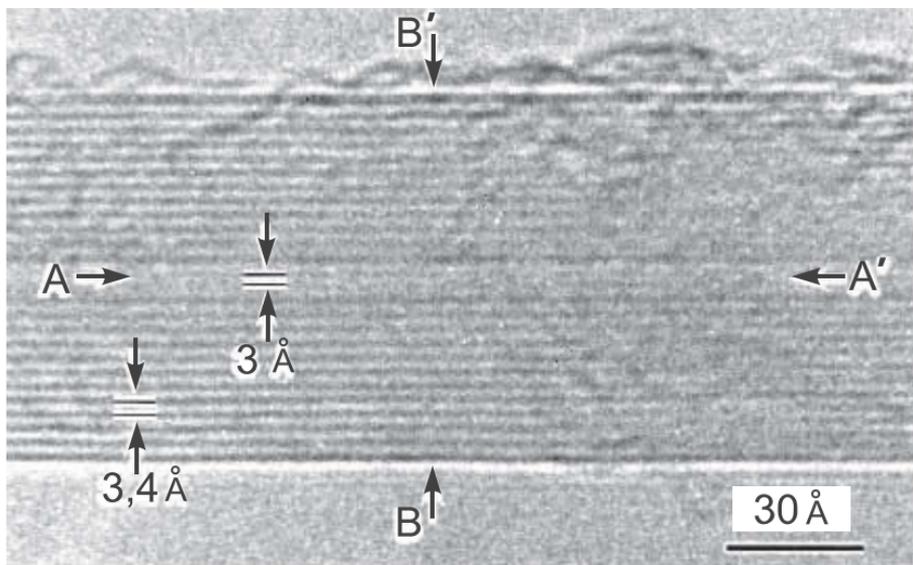


Рис. 26. Изображение многослойной нанотрубки, в центре которой расположена рекордно тонкая нанотрубка диаметром 3 Å, полученное с помощью трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения. Пары линий и стрелки показывают диаметр тонкой трубки и расстояние между слоями (3,4 Å). Концы тонкой нанотрубки обозначены горизонтальными стрелками А и А' [98]

В случае многослойных трубок образованию ядра из рекордно тонких трубок диаметром 3 Å и 4 Å способствует синтез образцов разрядно-дуговым методом в атмосфере водорода без

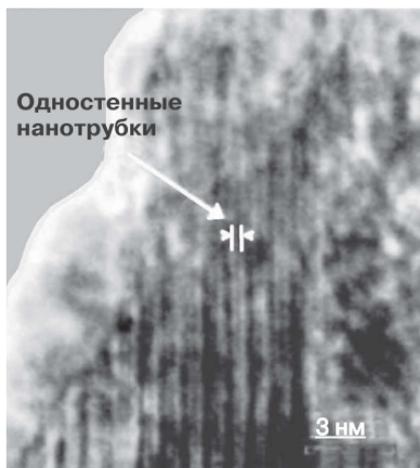


Рис. 27. Нанотрубки внутри каналов цеолита [97]

применения катализатора. В обоих случаях это, скорее всего, нанотрубки типа «кресло»: (2, 2) и (3, 3) соответственно.

Нанотрубки диаметром 4 Å получены также внутри кристалла цеолита пиролизом трипропиламина (рис. 27). В этом кристалле имеются одномерные каналы с внутренним диаметром 7,3 Å, которые образуют гексагональную структуру. (В процессе роста кристалла каналы цеолита заполняют трипропиламином.) В этом случае нанотрубки образуют идеально ориентированную систему нанопроводов и проявляют сверхпроводящие свойства.

1.2.9. Кольца из нанотрубок

В процессе получения углеродных нанотрубок в качестве побочного продукта синтеза обычно наблюдается образование небольшого количества замкнутых колец (торов). Замкнутые кольца получают и при воздействии ультразвукового излучения на растворы линейных нанотрубок, а разделяются углеродные кольца разного размера довольно легко — с помощью центрифугирования. При создании электронных устройств такие кольца могут обладать рядом преимуществ по сравнению с обычными линейными структурами. Оказалось, что кольцевые структуры можно получать и целенаправленно из обычных нанотрубок с помощью химических реакций [101]. На первом этапе, при воздействии ультразвука на смесь из нанотрубок (использовали обычный коммерческий продукт) и концентрированных азотной и серной кислот, трубки удалось разрезать на довольно короткие фрагменты. При этом нанотрубки разрезаются по областям структурных дефектов и в результате образуются короткие структуры с открытыми концами. На втором этапе разрезанные нанотрубки подвергали мягкому травлению смесью серной кислоты и пероксида водорода с целью образования кислородсодержащих групп на их концах (рис. 28). Эти продукты окисления (в отличие от исходных нанотрубок) хорошо растворяются в полярных растворителях — воде и диметилформамиде. Окончательно замыкание колец осуществляется реакцией продукта травления с дициклогексилкарбодииимидом.

В результате получают кольцевые структуры со средним диаметром 540 нм. Судя по толщине колец, они образуются как из индивидуальных нанотрубок, так и из жгутов. По оценкам, нанотрубки длиной менее 800 нм из-за высокой жесткости не

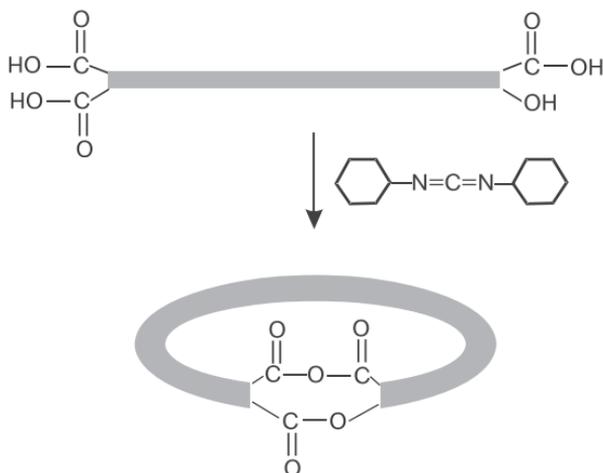


Рис. 28. Предполагаемая схема образования колец реакцией с дициклогексилкарбодиимидом

замыкаются в кольца. Кольца получаются очень устойчивыми: они не раскрываются при действии щелочи и при нагреве до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение трех часов — в условиях, когда распадаются кислородные связи в органических веществах.

1.2.10. Заточка многослойных нанотрубок

Для реализации потенциальных возможностей использования нанотрубок возникает потребность изменять их форму. Например, для использования многослойных нанотрубок в качестве зондов необходимы нанотрубки с острым заточенным концом. Для изготовления таких нанотрубок можно использовать последовательное испарение внешних слоев вблизи конца нанотрубки с помощью электрического тока [102]. В результате получается жесткая многослойная нанотрубка, радиус кривизны окончания которой почти такой же малый, как у одностенной нанотрубки (рис. 29).

Для заточки к левому концу нанотрубки подсоединяли золотой электрод. Справа к нанотрубке с помощью манипулятора подвели второй электрод («электрод заточки»), в качестве которого можно использовать другую, но более толстую нанотрубку, или обычную проводящую подложку. Процесс послойного

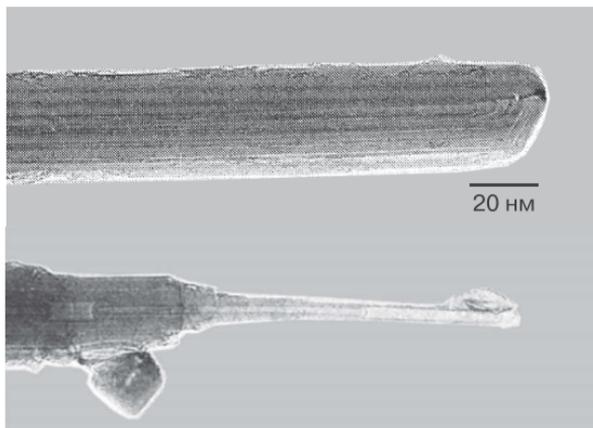


Рис. 29. Исходная многослойная нанотрубка (вверху) и та же трубка после заточки (внизу). Изображения получены с помощью трансмиссионного электронного микроскопа высокого разрешения [102]

испарения наблюдается по достижении пороговых значений напряжения (2,4 В) и тока (170 мА).

1.3. Металлы и полупроводники

1.3.1. Строение и электропроводность

Для создания электронных устройств и объединения их в сложные приборы требуются полупроводники и материалы с высокой электропроводностью. Нанотрубки с разными значениями индексов (n , m) — это полимеры разного строения, а потому они должны обладать разными электрическими свойствами. Зависимости электрических свойств нанотрубок от геометрических параметров были предсказаны на основе квантово-химических расчетов их зонной структуры независимо и, фактически, еще до экспериментального обнаружения нанотрубок. Обсуждению расчетов зонной структуры нанотрубок и их результатам посвящена вторая часть книги. Пока же ограничимся лишь минимальными сведениями, необходимыми для понимания принципов работы электронных устройств на нанотрубках.

Отметим, что все атомы углерода в нанотрубках имеют тройную координацию, а значит, нанотрубки — сопряженные ароматические системы, в которых три из четырех валентных

электронов каждого углерода образуют sp^2 -гибридные орбитали и локализованные σ -связи С–С, а четвертый участвует в образовании делокализованной π -системы (как в графите или бензоле). Эти π -электроны слабо связаны со своими атомами, поэтому именно они участвуют в переносе заряда в системе. Высокая (металлическая) проводимость должна появиться, если занятые π -состояния не отделены энергетической щелью от вакантных π -состояний (рис. 30). В противном случае нанотрубка — полупроводник, если щель малая, или диэлектрик — при большой щели.

Расчеты, выполненные в 1992 г., показали, что металлическим типом зонной структуры обладают те нанотрубки, для которых разность $(n - m)$ кратна трем, т. е. треть нанотрубок. Остальные нанотрубки должны быть полупроводниками с шириной запрещенной зоны от нескольких десятых до ~ 1 эВ, возрастающей с уменьшением диаметра нанотрубки [103–105].

Потребовалось шесть лет, чтобы квантово-химический прогноз подтвердился экспериментально [106–109]. Опишем коротко эти эксперименты. Возможно, самый простой способ определения электрических свойств индивидуальных нанотрубок состоит в использовании сканирующего туннельного микроскопа (СТМ)

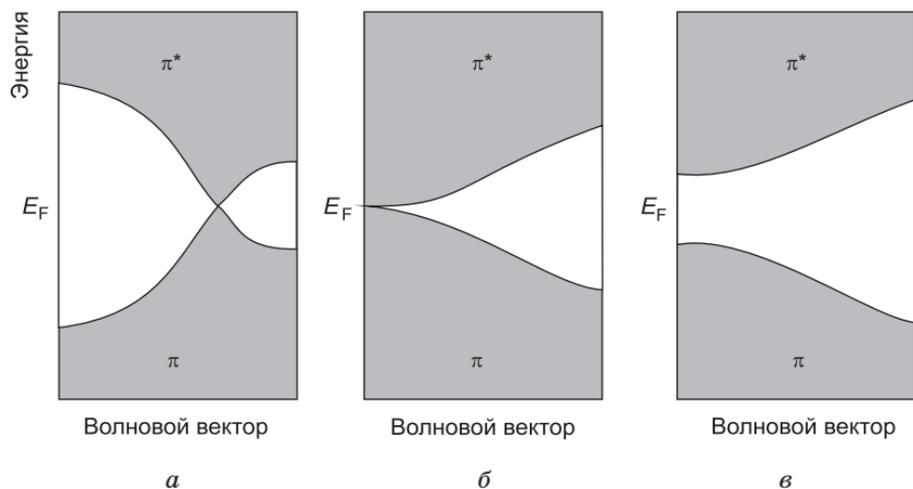


Рис. 30. Электронная структура нехиральных трубок: (n, n) — все трубки металлические (*a*); $(n, 0)$ — трубки металлические, если n кратно трем (*б*); $(n, 0)$ — полупроводниковые, если n не кратно трем (*в*). Уровень Ферми E_F разделяет занятые (π) и вакантные (π^*) состояния

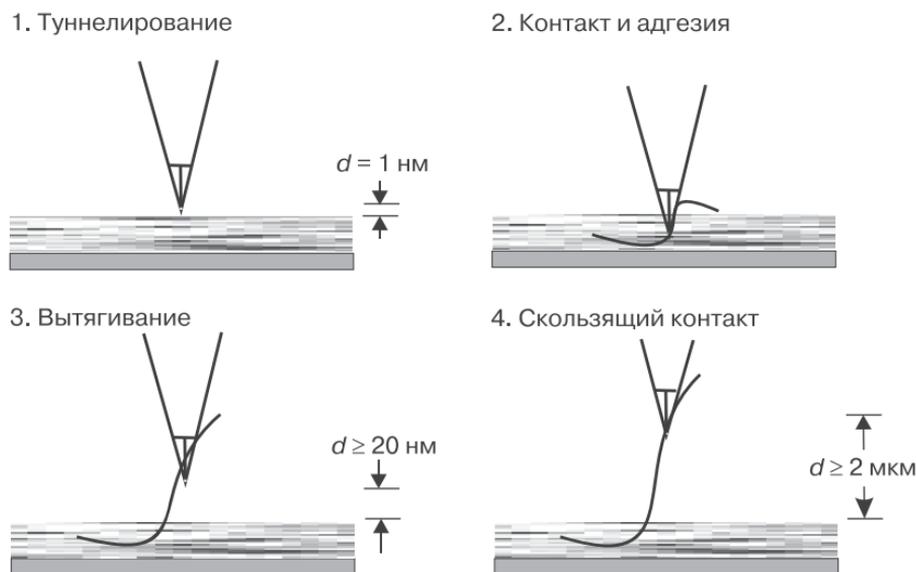


Рис. 31. Схема измерения электропроводности нанотрубки с помощью острья сканирующего туннельного микроскопа в порядке операций [106]

[106]. С помощью острья СТМ удастся подцепить одну нанотрубку и вытянуть ее из массива (рис. 31). Нанотрубка при этом удерживается на острие за счет сил Ван-дер-Ваальса. Теперь к острию микроскопа и массиву нанотрубок, расположенному на проводящей подложке, можно приложить напряжение и измерить ток в цепи.

В этих первых опытах по измерению электросопротивления нанотрубок применялась такая двухзондовая схема измерений, которая, как известно, не позволяет полностью учесть влияние подводящих проводов и контактных сопротивлений на результаты измерений. Для устранения этой неоднозначности позднее измерения стали проводить с использованием стандартной четырехзондовой методики, в которой пара проводников, снимающих разность потенциалов на исследуемом участке, располагается между точками подсоединения к образцу другой пары, служащей для измерения тока (рис. 32).

Нанотрубки получали дуговым разрядом в углеродсодержащей атмосфере и осаждали на подложку из диоксида кремния. Как токовые, так и потенциальные проводники формировали путем напыления на ту же подложку полосок вольфрама шириной 80 нм [106].

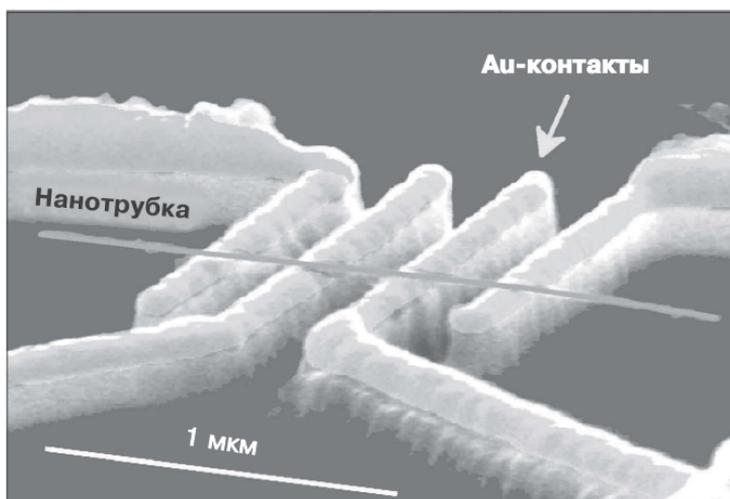


Рис. 32. Нанотрубка в контакте с четырьмя электродами для измерения электрических свойств четырехзондовым методом (изображение получено методом электронной микроскопии) [110]

Сопротивление трубок измеряли в диапазоне температур 4–300 К. При комнатной температуре разброс сопротивлений различных трубок составлял от сотен Ом до сотен МОм. По температурной зависимости сопротивления все нанотрубки можно разделить на две группы. У одних сопротивление незначительно и почти линейно возрастает с понижением температуры; их можно рассматривать как вещества с нулевой шириной запрещенной зоны (полуметаллы) или как металлы. У другой группы трубок наблюдалась почти линейная зависимость логарифма сопротивления от обратной температуры, что специфично для полупроводников. Характерные энергии активации, определяемые по наклону прямых в указанной системе координат, составляли 0,1–0,3 эВ.

Хотя первые работы и показали, что нанотрубки бывают как металлическими, так и полупроводниковыми, исследования не до конца подтвердили предсказанную теорией зависимость характера электропроводности от их геометрии, так как полный контроль структуры нанотрубок к тому времени достигнут не был.

Это стало возможно только с развитием методов сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии [109–115]. Для индивидуальных нанотрубок — фактически объектов молеку-

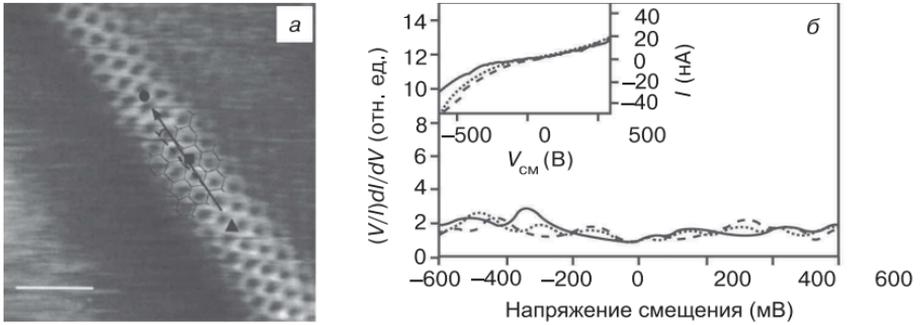


Рис. 33. Изображение металлической нанотрубки (а), полученное сканирующим туннельным микроскопом, и плотность электронных состояний в области уровня Ферми, а также зависимость тока I от напряжения смещения V_{CM} для нее (вставка) (б) [112, 113]

лярного размера — удалось определить и атомную структуру (геометрию — по топографическим изображениям), и электропроводность (по зависимости тока I , протекающего через нанотрубку, от напряжения смещения V_{CM}). Примеры таких топографических изображений нанотрубок приведены на рис. 33 и 34. На этих же рисунках для тех же нанотрубок представлены экспериментальные зависимости тока от напряжения, из которых можно определить характер электропроводности нанотрубок. Анализ экспериментальных данных подтвердил теоретические соображения о зависимости типа проводимости от

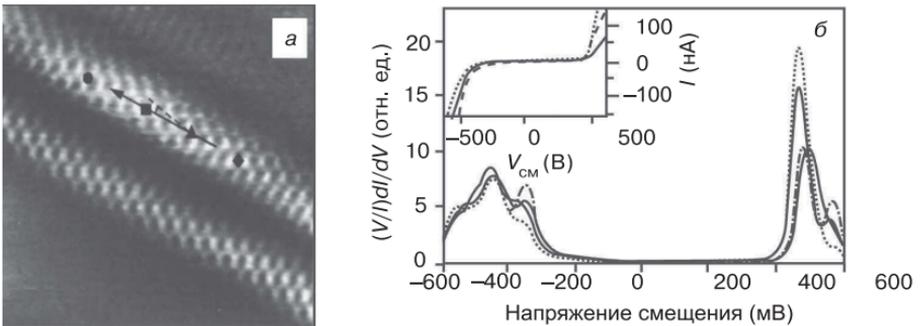


Рис. 34. Изображение полупроводниковой нанотрубки (а), полученное сканирующим туннельным микроскопом, и плотность электронных состояний в области уровня Ферми, а также зависимость тока I от напряжения смещения V_{CM} для нее (вставка) (б) [112, 113]

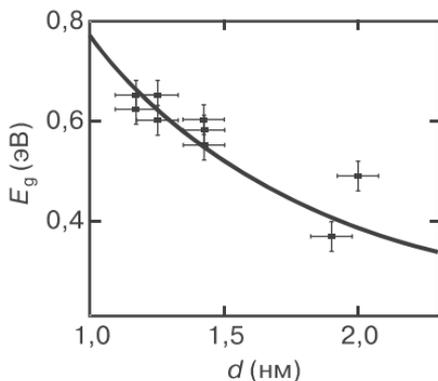


Рис. 35. Зависимость ширины запрещенной зоны от диаметра полупроводниковой нанотрубки [112]

геометрии нанотрубок. В полном согласии с данными квантовой химии нанотрубки, для которых разность $(n - m)$ кратна трем, оказались металлическими, а остальные — полупроводниковыми.

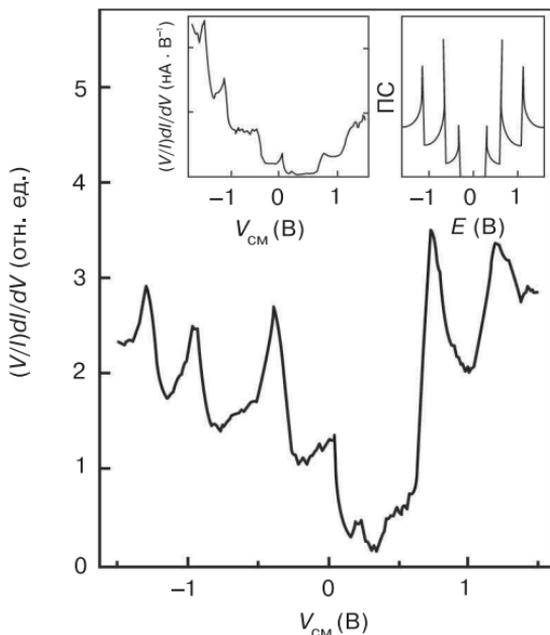


Рис. 36. Взаимосвязь дифференциальной проводимости $(dI/dV)/(I/V)$ и плотности электронных состояний (ПС). На вставке справа приведена теоретическая плотность состояний нанотрубки (16, 8) [112]

В полупроводниковых нанотрубках ширина запрещенной зоны оказалась обратно пропорциональна диаметру нанотрубки (рис. 35). Теоретические и экспериментальные плотности электронных состояний также неплохо согласуются между собой (рис. 36).

1.3.2. Минищели

Вывод о том, что все нанотрубки (n , m) с разностью ($n - m$), кратной трем ($n - m = 3q$), должны быть металлическими, основан на очень простой теоретической модели, в которой учитывают только топологию химических связей, но пренебрегают кривизной поверхности нанотрубки, из-за которой атом-

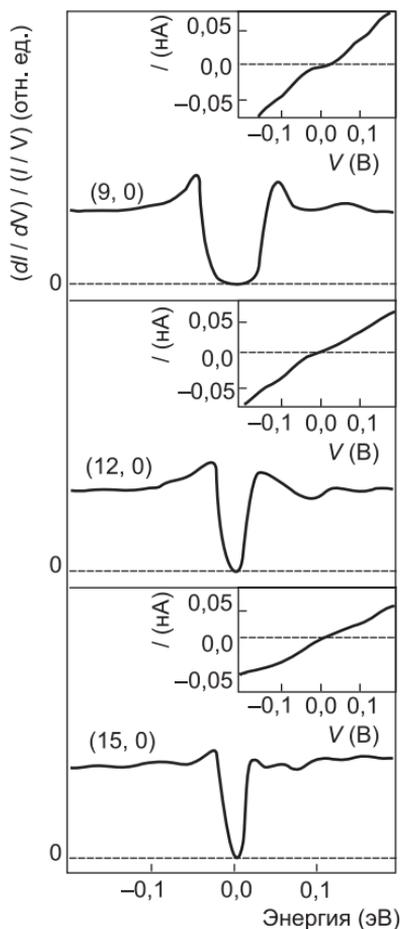


Рис. 37. Кривые дифференциальной проводимости $(dI/dV)/(I/V)$ и (на вставках) вольтамперные ($I-V$) характеристики нанотрубок (9, 0), (12, 0) и (15, 0) [116]

ные p_π -орбитали ориентированы не строго параллельно друг другу. Как показывает более детальный анализ, в случае трубок типа «зигзаг» связанные с этой непараллельностью эффекты взаимодействия p_π -орбиталей с внутренними σ -состояниями и смешивание π - и π^* -состояний могут приводить к образованию минищелей между валентной зоной и зоной проводимости, причем очевидно, что этот эффект должен наиболее отчетливо проявляться в нанотрубках малого диаметра. Напротив, нанотрубки с конфигурацией типа «кресло» даже при учете кривизны поверхности должны сохранять металлический тип зонной структуры.

Для экспериментального обнаружения минищелей при температуре 5 К для нанотрубок (9, 0), (12, 0) и (15, 0) в ультравысоком вакууме методами сканирующей туннельной спектроскопии в области уровня Ферми были определены дифференциальные проводимости $(dI/dV)/(I/V)$, значения которых с точностью до постоянного множителя равны плотностям электронных состояний (рис. 37) [116].

Эти данные, действительно, свидетельствуют о существовании у нанотрубок (9, 0), (12, 0) и (15, 0) в области уровня Ферми небольших щелей шириной 0,080, 0,042 и 0,029 эВ. Таким образом, эти нанотрубки, строго говоря, оказываются узкозонными полупроводниками, а не металлами. Следует отметить, что ширина минищелей обратно пропорционально квадрату диаметра нанотрубки.

1.3.3. Электронные уровни в коротких нанотрубках — квантовых точках

Углеродные нанотрубки — это фактически нанопровода, в которых движение электронов осуществляется в пределах цилиндрического слоя, имеющего приближенно ван-дер-ваальсов диаметр атома углерода. В нанотрубке достаточно большой длины (формально бесконечной) это движение является неограниченным только в одном направлении — вдоль ее оси. Для короткой нанотрубки движение электронов и вдоль оси будет лимитировано, и, таким образом, нанотрубка преобразуется в квантовую точку, в которой должен возникнуть дискретный спектр электронов, характерный для частицы в потенциальной яме. Такой электронный спектр действительно наблюдался экспериментально при температуре жидкого гелия методами ска-

нирующей электронной микроскопии на металлических нанотрубках типа «кресло» длиной 30 нм, причем он неплохо описывается простейшей моделью электрона в прямоугольной потенциальной яме [117]. Позднее сходные результаты были получены на нанотрубках длиной всего 3–6 нм [118].

В эксперименте для получения короткой нанотрубки была взята обычная трубка диаметром 1,3 нм. На расстоянии 30 нм от одного из ее концов к ней подвели острие сканирующего туннельного микроскопа и включали импульсное напряжение величиной 5 В, что приводило к отсечению от трубки короткого отрезка. В отличие от длинной металлической нанотрубки, характеризующейся монотонным возрастанием тока при увеличении напряжения смещения, в короткой нанотрубке зависимость $I(V)$ носит ступенчатый характер (рис. 38). При этом каждая ступенька соответствует появлению нового дискретного уровня в энергетической области между уровнями Ферми электродов. Экспериментальные значения ширины плато на кривых $I(V)$ составили 0,05–0,09 эВ. Они определяются энергиями, необходимыми для добавления электрона на очередной уровень, и складываются из энергии расщепления уровней, которая обратно пропорциональна длине нанотрубки и оценивается в 0,05 эВ, и из изменения энергии межэлектронного кулоновского отталкивания при изменении числа электронов на квантовой точке (примерно 0,09 эВ).

Экспериментальная величина проводимости dI/dV определяется квадратом волновой функции в точке сканирования,

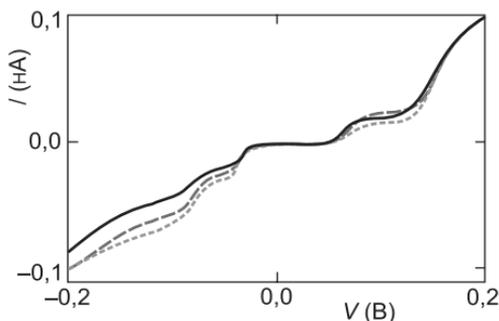


Рис. 38. Вольтамперная характеристика нанотрубки типа «кресло» длиной 30 нм (разные кривые соответствуют четырем точкам, расположенным вблизи центра нанотрубки на расстоянии 0,23 нм друг от друга) [117]

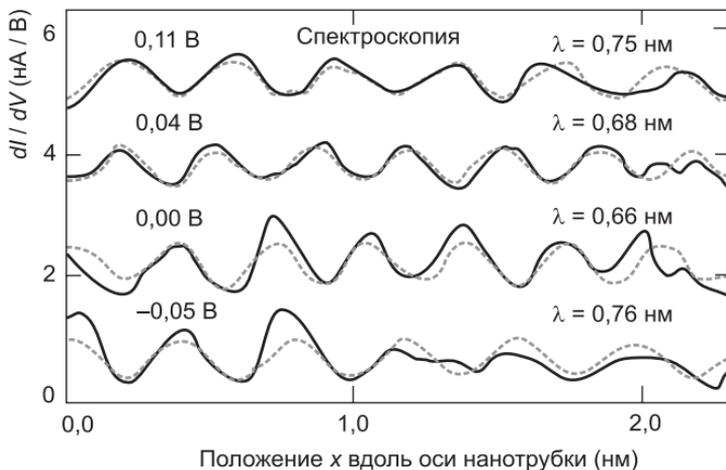


Рис. 39. Изменение проводимости при сканировании вдоль оси нанотрубки для четырех уровней, которые расположены вблизи уровня Ферми E_F и появляются при $V = 0,11, 0,04, 0,00$ и $-0,05$ В; указаны также значения длины волны электрона для собственных состояний. Пунктирная линия соответствует модели частицы в потенциальной яме [117]

и при измерении dI/dV по поверхности нанотрубки вдоль ее оси с одновременными вариациями напряжения удалось определить пространственный профиль распределения электронной плотности для собственных волновых функций квантовой точки. Для четырех уровней, которые расположены наиболее близко к уровню Ферми и проявляются при $V = 0,11, 0,04, 0,00$ и $-0,05$ В, результаты приведены на рис. 39. Для всех уровней при сканировании вдоль оси нанотрубки электронные плотности являются осциллирующими, приблизительно синусоидальными функциями с расстояниями между пиками в $0,33$ – $0,38$ нм. С учетом изменений знака на узлах волновой функции это соответствует длинам волн $0,66$ – $0,76$ нм и неплохо согласуется с теоретическими оценками, которые предсказывают, что длина волны электрона на уровне Ферми нанотрубки типа «кресло» должна равняться $0,74$ нм независимо от длины трубки.

1.3.4. Квантовые провода

Дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования электрических и магнитных свойств нанотрубок обнаружили ряд эффектов, которые указывают на квантовую природу пере-

носа заряда в этих молекулярных проводах и могут быть использованы в электронных устройствах [119–126].

При обычных условиях экспериментально был установлен баллистический перенос электронов в нанотрубках, т. е. перенос без рассеяния электронов и потерь энергии. Для этого нанотрубку закрепляли на кончике зонда сканирующего микроскопа так, чтобы с помощью зонда ее можно было поднимать и опускать с частотой 0,1–10 Гц в нагреваемый медный резервуар с легкоплавким металлом, например, с жидкой ртутью, на глубину 0,1–7 мкм (рис. 40). Зонд микроскопа и жидкий металл служили в качестве электродов, к которым прикладывали напряжение $V = 10\text{--}50$ мВ. В сериях экспериментов, включавших от 200 до 1000 погружений нанотрубки в жидкий металл, измеряли проходящий через нанотрубку электрический ток.

Результаты измерений проводимости нанотрубок приведены на рис. 41. При контакте нанотрубки с жидкой ртутью проводимость в цепи возрастает скачкообразно (рис. 41 А) на одну и ту же величину, равную кванту проводимости $G_0 = 2e^2/h = (12,9 \text{ кОм})^{-1}$, где e — заряд электрона и h — постоянная Планка. Судя по наличию плато G_0 на определенной высоте, проводимость не меняется при дальнейшем погружении нанотрубки на глубину ~2 мкм и ее движении в обратном направлении до тех пор, пока остается контакт с ртутью. В интервале напряжений от 0,1 до 2 В зависимость тока от напряжения носит линейный характер с углом наклона $dG/dV = 0,5G_0$. При обычной температуре наблюдаемое значение плотности тока

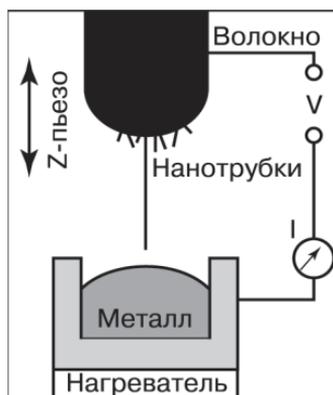


Рис. 40. Схема эксперимента для определения проводимости нанотрубок: массив нанотрубок с торчащими из него отдельными нанотрубками погружают в жидкий металл. К системе приложено напряжение [119]

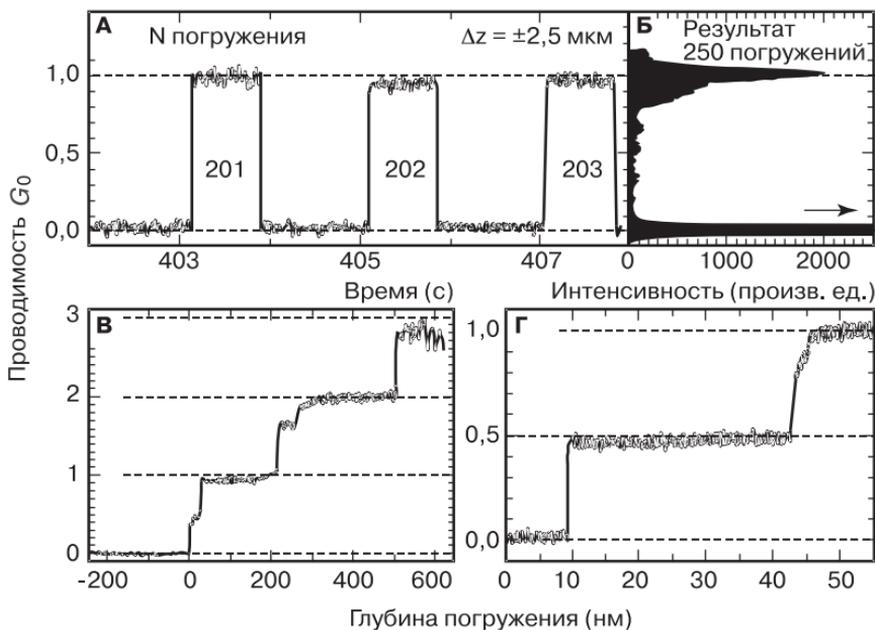


Рис. 41. (А) Зависимость проводимости нанотрубки от времени для трех последовательных погружений (201–203) при возвратно-поступательном движении нанотрубки с погружением в жидкую ртуть на глубину до 2,5 мкм. (Б) Гистограмма проводимости для серии из 250 погружений. (В) Каждый скачок проводимости указывает на то, что в металл погрузилась еще одна нанотрубка. (Г) Скачок проводимости на величину, не кратную G_0 , отражает наличие дефекта вблизи кончика нанотрубки [119]

($10^7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) на два порядка превосходит достигнутую сейчас плотность тока в сверхпроводниках.

Таким образом, в то время как проводимость обычного провода обратно пропорциональна его длине и прямо пропорциональна поперечному сечению, в случае нанотрубки она не зависит ни от ее длины, ни от ее толщины и равна кванту проводимости — предельному значению проводимости, которое отвечает свободному переносу электронов, делокализованных по всей длине проводника.

Согласно теоретическим представлениям, баллистический перенос электронов в системе возможен, если длина свободного пробега электрона в проводнике больше длины проводника. Из-за ограничений, накладываемых законами квантовой механики, проводимость такого проводника, однако, не будет бесконечной. Каждый проводящий канал, т. е. каждое электронное

состояние на уровне Ферми, будет вносить в полную проводимость образца вклад, равный кванту проводимости G_0 .

Расчеты зонной структуры нанотрубок показали, что в металлических углеродных нанотрубках уровень Ферми пересекают две π -орбитали. Поэтому для квантовой проводимости металлических нанотрубок можно было бы ожидать величины $2G_0$ независимо от диаметра и длины.

1.3.5. Большой электронный орбитальный момент

Когда электрон вращается вокруг ядра атома, возникает магнитный сигнал, известный как орбитальный магнитный момент. Величина магнитного момента зависит от диаметра орбиты, по которой вращается электрон и которая определяется размером атома. Электроны, вращающиеся вокруг стенок нанотрубки, также должны обладать орбитальным магнитным моментом, который удалось определить экспериментально в работе [127].

В эксперименте были использованы квазиметаллические нанотрубки, т. е. такие, в которых имеется лишь очень небольшая щель (около 40 мэВ) между валентной зоной и зоной проводимости, и электроны которых при небольшом возбуждении могут переходить в свободное состояние. При этом электроны могут вращаться вокруг оси нанотрубки в направлении по часовой стрелки или против. Возникающий при этом магнитный момент по абсолютной величине не зависит от направления вращения, а ориентирован вдоль оси нанотрубки в противоположном направлении. Из основ теории электромагнетизма следует, что когда электрон движется по круговой траектории диаметром D со скоростью v , его орбитальный магнитный момент μ будет равен: $\mu = Dev/4$. Электроны, расположенные вблизи щели, обладают максимальной орбитальной скоростью v_F . При отсутствии внешнего магнитного поля энергия электронов не зависит от направления вращательного движения — наблюдаются орбитальные дублеты на потолке валентной зоны и на дне зоны проводимости, в присутствии же магнитного поля дважды вырожденные уровни расщепляются (рис. 42).

Смещение уровней ΔE под действием магнитного поля B_{\parallel} , направленного вдоль оси нанотрубки, зависит от величины магнитного поля и орбитального момента электрона μ_{orb} :

$$\Delta E = -\mu_{\text{orb}} B = \pm \frac{Dev_F B_{\parallel}}{4}.$$

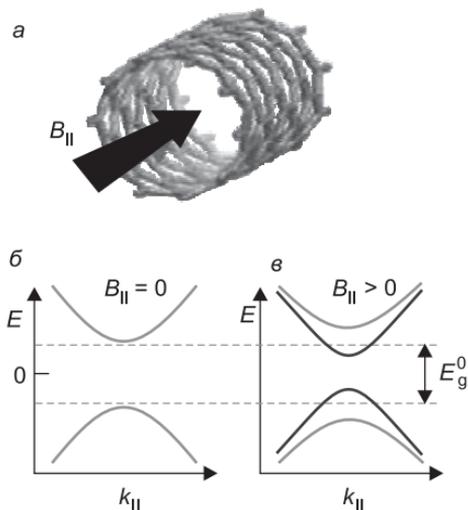


Рис. 42. Влияние магнитного поля B_{\parallel} , ориентированного параллельно оси нанотрубки (а), на электронную структуру: электронные уровни, расположенные вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, в отсутствие магнитного поля (б) и расщепление двукратно вырожденных уровней под действием магнитного поля, приводящее к уменьшению щели (в) [127]

Для определения зависимости ΔE от B_{\parallel} было измерено электрическое сопротивление нанотрубки, подвешенной между двумя электродами, с помощью устройства, схема которого изображена на рис. 43. Температурная зависимость сопротивления нанотрубки приведена на рис. 44.

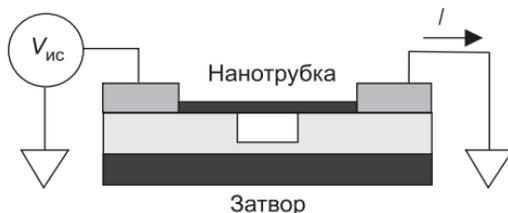


Рис. 43. Схема устройства для измерения сопротивления нанотрубки, которая расположена между двумя электродами на подложке из Si/SiO_x с траншейкой в центре. Нанотрубка свободно провисает над траншейкой шириной 500 нм, что позволяет уменьшить влияние подложки на носители заряда в нанотрубке. $V_{\text{ис}}$ — напряжение «исток-сток»

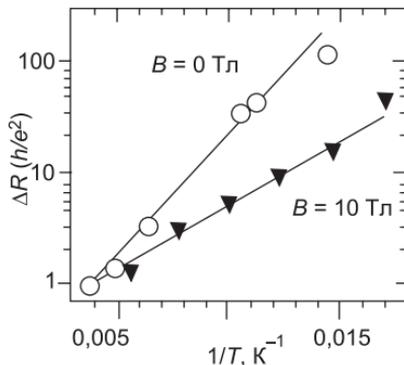


Рис. 44. Температурная зависимость сопротивления ΔR нанотрубки при отсутствии ($B = 0$) и наличии магнитного поля ($B = 10$ Тл), ориентированного вдоль нанотрубки [127]

Из рис. 44 можно видеть, что при включении магнитного поля сопротивление нанотрубки уменьшается, что указывает на уменьшение щели между валентной зоной и зоной проводимости. Определенный по зависимостям сопротивления от температуры и магнитного поля орбитальный магнитный момент электрона в нанотрубках диаметром $2,6 \pm 0,3$ и $5,0 \pm 0,3$ нм оценен в $0,7 \pm 0,1$ и $1,5 \pm 0,2$ мэВ/Тл, соответственно, что в 10–20 раз больше магнитного момента электрона в атоме. Эти результаты являются прямым свидетельством того, что орбитальный момент электрона влияет на энергетические уровни электрона в нанотрубке и что с помощью внешнего магнитного поля можно управлять электронным спектром и свойствами нанотрубки. Наконец, отметим, что большой орбитальный магнитный момент оказывает влияние на магнитную восприимчивость и магнетосопротивление нанотрубок [128–131].

1.3.6. Спин-орбитальное взаимодействие в нанотрубке

Электрон, кроме электрического заряда, обладает спином — собственным угловым моментом, как если бы он вращался вокруг собственной оси. Возможны два спиновых состояния электрона, различающиеся направлением его магнитного момента (условно вверх и вниз), детектирование и управление которыми лежат в основе идеи спинтроники — новой области электроники, где

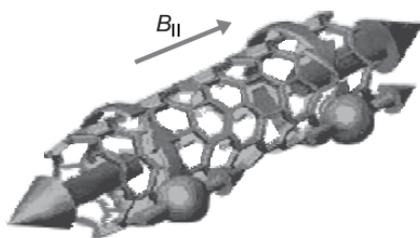


Рис. 45. Нанотрубка во внешнем магнитном поле B_{\parallel} , ориентированном параллельно оси нанотрубки; схематически изображены вращение электронов вокруг собственной оси и оси нанотрубки и возникающие при этом магнитные моменты. Спин-орбитальное взаимодействие способствует параллельной ориентации орбитального и спинового моментов электронов [132]

для передачи и записи информации используется спин электрона, а не его заряд. Углеродные нанотрубки часто рассматривают как возможные компоненты спинтронных устройств [132–136]. Обычно полагают, что в углеродных системах эффекты спин-орбитального взаимодействия пренебрежимо малы, а значит, возможна передача спиновой информации на большие расстояния. Однако сравнительно недавние теоретические исследования [134, 135] показали, что в углеродных нанотрубках, благодаря их цилиндрической геометрии и высокой кривизне поверхности, оказывается возможным проявление более сильных, чем полагали ранее, спин-орбитальных эффектов. Если спин взаимодействует с пространственным движением электрона, то возникает возможность воздействия на спин с помощью электрического поля.

Из-за цилиндрической геометрии металлической нанотрубки возможно свободное вращение электрона вокруг ее оси по часовой стрелке и в противоположном направлении (рис. 45). В нехиральной нанотрубке эти направления эквивалентны, что приводит к двукратному орбитальному вырождению основного состояния. С учетом спинового вырождения и в пренебрежении взаимодействием спина с вращением электрона вокруг оси можно ожидать, что основное электронное состояние будет четырехкратно вырождено (рис. 46). Однако вращение электрона вокруг оси нанотрубки должно приводить к возникновению орбитального магнитного момента, ориентированного вдоль оси нанотрубки в положительном или отрицательном направлении. Орбитальный магнитный момент может суммироваться со спи-

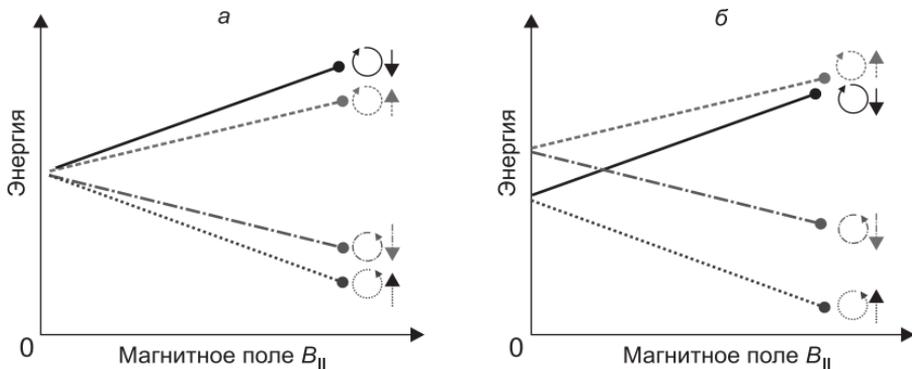


Рис. 46. Схема расщепления вырожденных уровней под действием магнитного поля B_{\parallel} без учета (а) и с учетом (б) спин-орбитального взаимодействия. С ростом B_{\parallel} спектр расщепляется на высоко- и низкоэнергетическую компоненты, отвечающие вращению электрона по часовой стрелке и против. Более слабое расщепление обусловлено спином электрона [132, 133]

новым магнитным моментом электрона, что должно приводить к расщеплению четырехкратно вырожденного состояния на два дублета. Величина этого расщепления и будет характеристикой спин-орбитального взаимодействия в нанотрубке, которую можно оценить по зависимости энергетических уровней нанотрубки от магнитного поля.

Указанные эффекты спин-орбитального взаимодействия удалось экспериментально обнаружить и количественно оценить в работе [132]. Схема эксперимента представлена на рис. 47. При этом была использована одностенная узкозонная нанотрубка, находящаяся в контакте с катодом и анодом. Два независимых управляющих электрода, расположенные под нанотрубкой, позволяют проводить локальные сдвиги уровня Ферми нанотрубки. При этом образуется потенциальная яма (квантовая точка), на которой, варьируя разности потенциалов катода, анода и управляющих электродов, можно локализовать один дополнительный электрон или дырку и изучить одночастичные уровни в отсутствие многоэлектронных эффектов.

Измерения дифференциальной проводимости $G = dI/dV_{ис}$ через квантовую точку с одним захваченным электроном, выполненные методами туннельной спектроскопии при температуре 30 мК, позволили определить зависимости четырех элек-

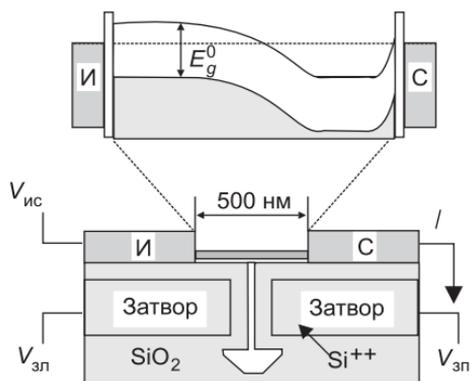


Рис. 47. Внизу: нанотрубка на кварцевой подложке с двумя независимыми управляющими электродами — источником (И) и стоком (С), которые позволяют создавать на нанотрубке потенциальную яму (квантовую точку) и локализовать в ней дополнительный электрон или дырку. Вверху: качественная схема электронных уровней нанотрубки с квантовой точкой. $V_{\text{зп}}$ и $V_{\text{зп}}$ — потенциал левого и правого затворов соответственно [132]

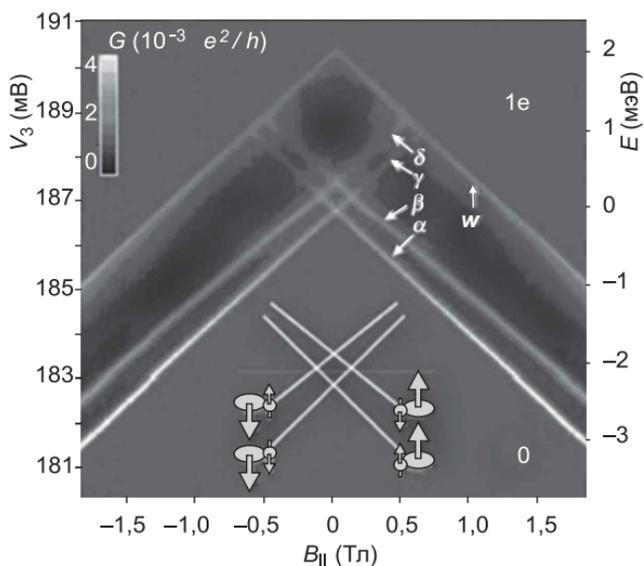


Рис. 48. Зависимость дифференциальной проводимости $G = dI/dV_{\text{ис}}$ через квантовую точку с захваченным электроном от потенциала затвора V_3 и магнитного поля B_{\parallel} при постоянном напряжении смещения $V_{\text{ис}} = 22$ мВ, измеренном при температуре 30 мК. Справа представлена энергетическая шкала E , непосредственно указывающая на расстояния между одноэлектронными уровнями α, β, γ и δ в зависимости от B_{\parallel} . В нижней части показаны орбитальные и спиновые магнитные моменты, отвечающие этим уровням [132]

тронных уровней α , β , γ и δ системы от магнитного поля (рис. 48). Уровень α соответствует основному состоянию электрона, а уровни β , γ и δ — его возбужденным состояниям. С ростом магнитного поля энергия уровней α и β убывает, что указывает на то, что эти орбитальные состояния отвечают вращению против часовой стрелки. Уровни γ и δ смещаются с увеличением B_{\parallel} в высокоэнергетическую область, что соответствует вращению электрона в противоположном направлении. При нулевом магнитном поле четыре состояния не вырождены, а расщеплены на две пары. С ростом магнитного поля щель между уровнями α и β увеличивается, а между уровнями γ и δ уменьшается. Это позволяет определить спиновые состояния всех уровней и определить значение g -фактора ($g = 2,14 \pm 0,1$). Как видно, при $B_{\parallel} = 0$ четырехкратное вырождение расщеплено на два крамеровских дублета: нижний дублет соответствует состоянию с параллельной ориентацией орбитального и спинового моментов, а верхний — с антипараллельной. В результате наблюдаемое при $B_{\parallel} = 0$ расщепление можно объяснить как результат спин-орбитального взаимодействия с $\Delta_{so} = 0,37 \pm 0,02$ мэВ.

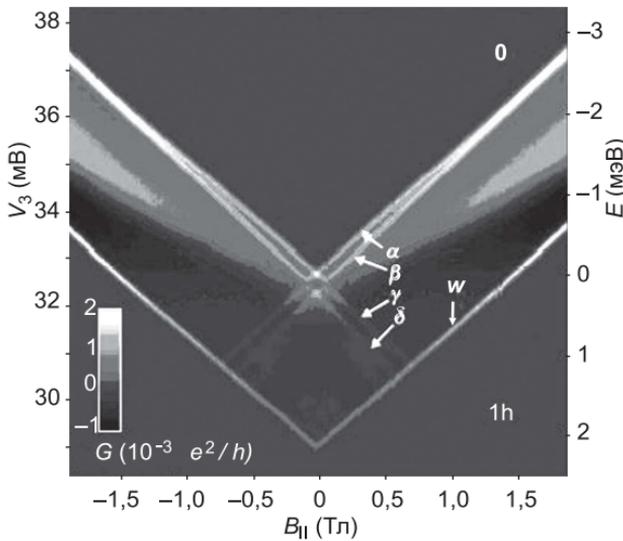


Рис. 49. Зависимость дифференциальной проводимости G через квантовую точку с одной дыркой от V_3 и B_{\parallel} . Справа представлена энергетическая шкала, указывающая на расстояния между уровнями α , β , γ и δ в зависимости от значения B_{\parallel} [132]

Эта величина почти в пять раз больше, чем энергия $\Delta_{\text{ат}}$ спин-орбитального расщепления в атоме С:

$$\Delta_{\text{ат}} = E(^2P_{3/2}) - E(^2P_{1/2}) \approx 8 \text{ мэВ.}$$

На рис. 49 представлена зависимость дифференциальной проводимости G от $V_{\text{з}}$ и B_{\parallel} для одной дырки на квантовой точке. Если для одноэлектронного основного состояния орбитальный и магнитный моменты параллельны, то для одной дырки, напротив, эти моменты должны быть антипараллельны. Здесь снова наблюдаются эффекты спин-орбитального расщепления с энергией $\Delta_{\text{so}} = 0,21 \pm 0,01$ мэВ. Значение g -фактора для одной дырки такое же, как и для одного электрона.

1.3.7. Перенос электронного спина

В обычных электронных устройствах используется только перенос заряда электронами проводимости. Однако возрастает интерес к «спин-электронным» устройствам, работа которых дополнительно зависит и от электронного спина [136 (а)]. Спин-поляризованные электроны можно инжектировать из ферромагнитных веществ, в которых они присутствуют в естественном состоянии, в неферромагнитные материалы. Скорость рассеяния электронов на границе между ферромагнитным и неферромагнитным материалами зависит от полярности спина, и это свойство используется в спин-электронных устройствах. Замечательные электрические свойства углеродных нанотрубок дают основания ожидать, что эти структуры могут с успехом использоваться в спин-электронных устройствах.

Для проверки этих предположений было изучено инжектирование спин-поляризованных электронов из ферромагнитных электродов в многостенные нанотрубки диаметром 10–40 нм с сопротивлением 10–150 кОм при комнатной температуре

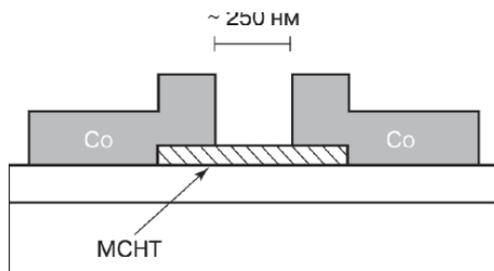


Рис. 50. Многостенная нанотрубка на подложке (Si/SiO₂) в контакте с ферромагнитными электродами [135]

(рис. 50). В качестве электродов использовали пленки поликристаллического Со толщиной 65 нм. Длина проводящего канала, т. е. расстояние между электродами, составляла около 250 нм.

Магнетосопротивление измеряли при температуре 4,2 К. Магнитное поле, ориентированное параллельно подложке, варь-

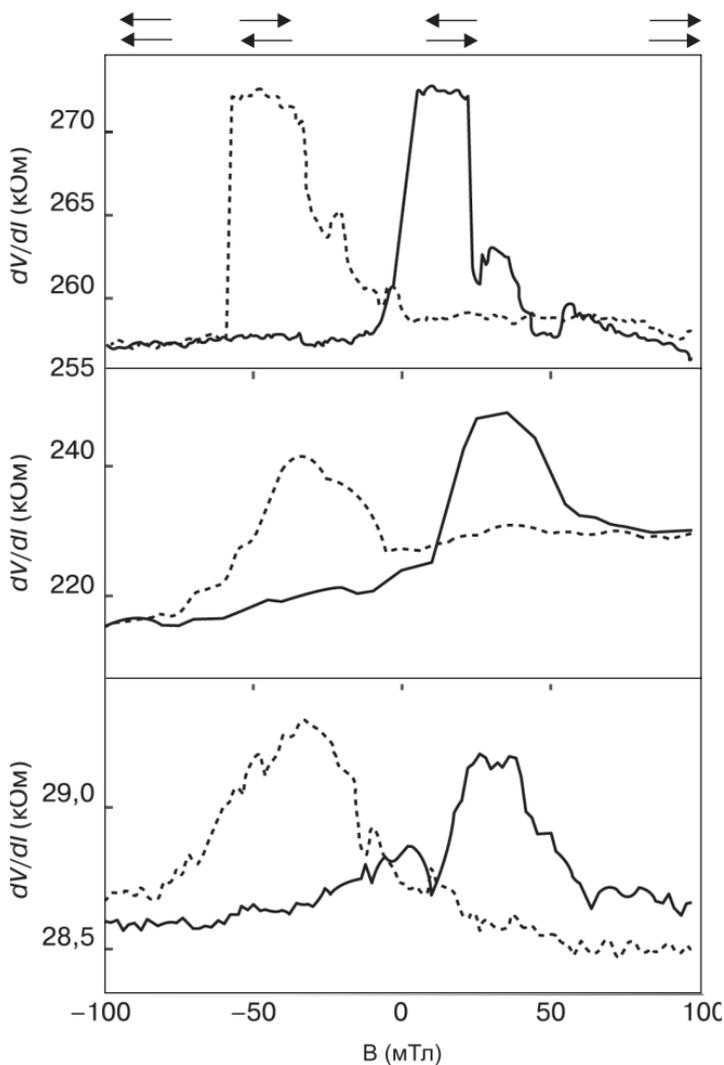


Рис. 51. Зависимость сопротивления трех различных нанотрубок, находящихся в контакте с ферромагнитными кобальтовыми электродами, от величины и направления магнитного поля; стрелками обозначены ориентации намагниченности контактов [135]

провали в интервале от -100 мТл до 100 мТл (сплошная линия) и обратно до -100 мТл (пунктирная линия на рис. 51) со скоростью менее 10 мТл/мин.

При каждом прогоне после прохождения точки $B = 0$ Тл сопротивление возрастает. Ширина пика сопротивления составляет 50 мТл. Наблюдаемый значительный гистерезис положения пиков связывают с влиянием контактной намагниченности, приводящей к различной плотности состояний для электронов со спином вверх и вниз на уровне Ферми. В отсутствие спинового рассеяния сопротивление зависит от взаимной ориентации спинов электронов двух контактов. При антипараллельной ориентации наблюдается большее сопротивление, чем при параллельной. Контактные намагниченности ориентируются параллельно внешнему магнитному полю при $B = \pm 100$ мТл. При уменьшении магнитного поля намагниченность на каждом контакте меняется независимо, в результате чего и происходит их распараллеливание. Максимальная величина приращения сопротивления под действием магнитного поля достигает 9% и, по оценкам, длина пролета спин-поляризованных электронов без изменения спина составляет не менее 130 нм, что считается неплохим результатом и свидетельствует о перспективности использования нанотрубок в спин-электронных устройствах.

Позднее перенос спина через нанотрубку наблюдался также между магнитными электродами из сплавов Pd-Ni [136 (б)], GaMnAs [136 (в)] и $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ [136 (д)]. При использовании устойчивого к окислению на воздухе оксида $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ было достигнуто рекордное значение магнетосопротивления на уровне 61% , а эффекты переноса спина через нанотрубку наблюдались при температуре до 120 К [136 (д)].

1.3.8. Эффект Ааронова–Бома

Нанотрубки обладают ярко выраженным магнетосопротивлением, которое проявляется в сильной зависимости электропроводности от индукции магнитного поля. Если приложить внешнее поле в направлении оси нанотрубки, наблюдаются модуляции электропроводности (рис. 52): колебательный характер зависимости последней от потока магнитной индукции Φ через нанотрубку объясняется квантовомеханическим эффектом Ааронова–Бома (зависимостью фазы электронной волны от Φ) [120]. В случае многостенных нанотрубок экспериментальные данные

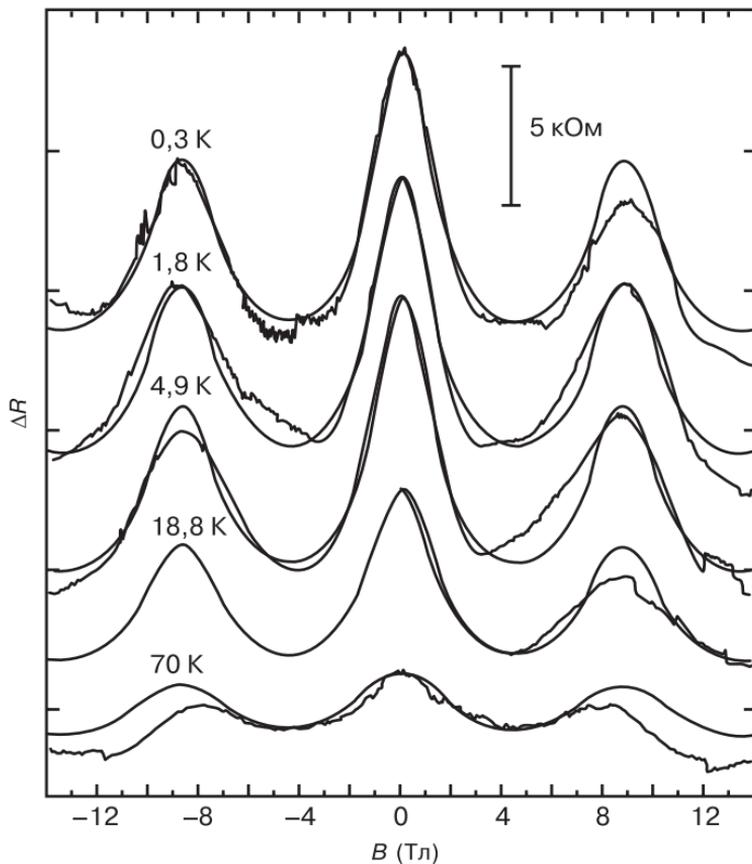


Рис. 52. Осцилляции электросопротивления многостенной нанотрубки, когда поле направлено вдоль ее оси. Эксперимент и результаты расчета (сглаженные кривые) приведены для случая цилиндрического проводника диаметром 8,6 нм и длиной 170 нм и угла между осью цилиндра и полем $4,4^\circ$. В отсутствие поля сопротивление равно 30,6, 30,1, 29,8, 25 и 21,4 кОм при температурах от 0,3 до 70 К [109]

хорошо укладываются в теоретические предсказания для эффекта Ааронова–Бома на полем цилиндре с радиусом цилиндра, равным радиусу внешней оболочки.

Амплитуда вариаций сопротивления составляет около 30% его величины и сравнима с квантом сопротивления $h/(2e^2)$. Хорошее согласие между экспериментом и теорией достигается в предположении о том, что ток течет только по одному или двум внешним слоям многослойной нанотрубки.

В случае перпендикулярной ориентации поля наблюдается возрастание электропроводности, которое отражает модификацию энергетического спектра — образование уровня Ландау в точке пересечения валентной зоны и зоны проводимости, что дает рост плотности состояний на уровне Ферми.

1.3.9. Эффект Кондо и магнитные кластеры в нанотрубках

Как известно, проводимость обычных металлов, например, меди, растет с понижением температуры, стремясь к постоянному пределу. Это объясняется тем, что с понижением температуры уменьшается рассеяние электронов на фононах, и при достаточно низких температурах проводимость определяется рассеянием электронов на статических примесях, которое практически не зависит от температуры. Однако добавка к металлам небольшого количества (миллионных долей) магнитных примесей (Mn, Fe, Cr, Co) меняет картину: начиная с некоторой температуры проводимость после первоначального роста понижается. Этот эффект называется эффектом Кондо, а температура T_K , при которой проводимость минимальна, называется температурой Кондо. Другие свойства, например теплоемкость, магнитная восприимчивость и термоэлектродвижущая сила, также обнаруживают аномальное поведение из-за эффекта Кондо. Причина этого эффекта заключается в рассеянии электронов проводимости на парамагнитном атоме, которое сопровождается переворотом спинов электронов и примесного атома. Рост сопротивления при понижении температуры ниже T_K прекращается, когда начинается упорядочение ориентации спинов примесных атомов, то есть возникает ферромагнетизм или антиферромагнетизм. При этом ориентация спинов примесных атомов фиксируется, и исчезает возможность рассеяния с переворотом спина. Другое проявление эффекта Кондо — это уменьшение сопротивления в магнитном поле, связанное с фиксацией спинов примесных атомов внешним магнитным полем.

Похожие эффекты могут проявляться и в наноструктурах — квантовых точках. При этом роль магнитной примеси может играть спин электрона, захваченного в ловушку на квантовой точке. Проявления эффекта Кондо в наноструктурах имеет ряд особенностей; в частности, из-за эффекта Кондо проводимость квантовой точки может возрастать, а не убывать.

В общем случае под эффектом Кондо понимают экранирование локальных магнитных моментов частицы примеси или электрона электронами проводимости. При энергиях, близких к уровню Ферми, эффект Кондо создает острый резонанс (пик плотности электронных состояний), воздействующий на проводимость и другие электронные свойства системы. Такие резонансы обнаружены при изучении взаимодействия спина свободных электронов металлической углеродной нанотрубки с магнитной примесью в виде небольших кластеров кобальта, адсорбированных на ее поверхности. Эксперименты были проведены методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, которые дают, соответственно, картину атомной структуры поверхности и оценивают локальную плотность состояний электронов. Строение участка нанотрубки с расположенным на ней кобальтовым кластером диаметром 0,5 нм приведено на рис. 53 А, а низкотемпературные (при 5 К) зависимости дифференциальной проводимости dI/dV от напряжения смещения, измеренные непосредственно над кластером Со и на расстоянии 7 нм от него, — на рис. 53 Б. Можно видеть, что вдали от кластера экспериментально измеренная плотность состояний dI/dV почти не меняется, что характерно для систем с металлическим типом проводимости, а плотность состояний, измеренная над центром кластера, обнаруживает острый резонансный пик вблизи уровня Ферми ($V = 0$).

В пользу того, что наблюдаемый резонанс связан именно с эффектом Кондо, а не является простым эффектом уширения плотности состояний нанотрубки за счет d -орбиталей металла, свидетельствуют отсутствие аналогичного резонанса в экспериментах с использованием не металлических, а полупроводниковых нанотрубок и при нанесении немагнитных серебряных кластеров на металлическую нанотрубку. Кроме того, резонанс не наблюдается при 80 К, а по форме резонанса (рис. 53 Б) температура Кондо была оценена приближенно в 90 К. Наконец, как и ожидается, резонанс Кондо исчезает в случае больших кластеров Со (размером более 1 нм) по мере того, как их магнитные свойства приближаются к свойствам объемного материала.

Квантовая точка с одним-единственным магнитным центром является минимальным многоатомным объектом, в котором еще возможен эффект Кондо, и такой эффект наблюдали на квантовой точке в виде нанотрубки длиной 11 нм с кобальтовым кластером в центре. Результаты определения локальной плотности состояний, измеренной непосредственно над класте-

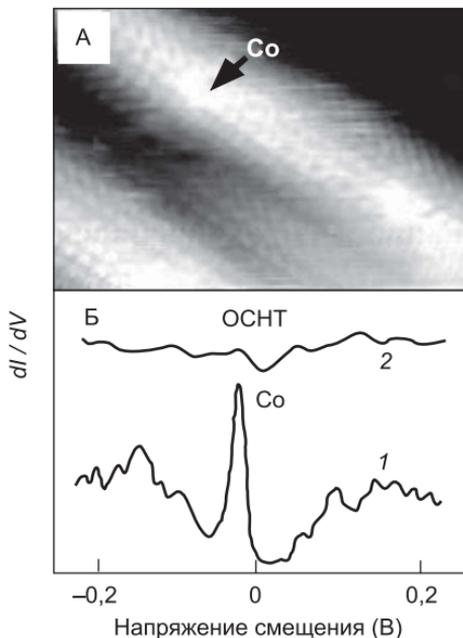


Рис. 53. (А) Кластер из атомов Co на одностенной углеродной нанотрубке (ОСНТ). (Б) Плотность состояний над кластером Co (1) и вдали от него (2) [137]

ром, показывают, что в такой квантовой точке с магнитным центром наблюдается система дискретных уровней со средним расстоянием между ними $0,15$ эВ, причем полоса при $V = 0$ (на

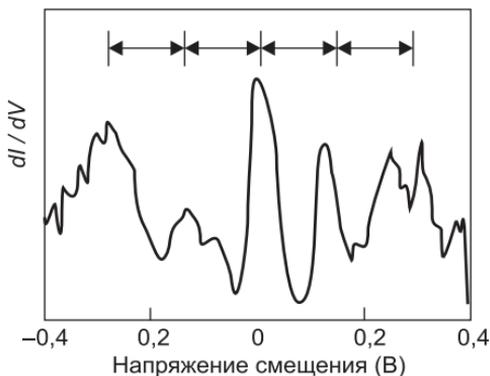


Рис. 54. Дифференциальная проводимость углеродной нанотрубки длиной 11 нм с небольшим кластером Co в центре. Стрелки указывают на среднее расстояние между дискретными уровнями в этой структуре [137]

уровне Ферми) характеризуется повышенной интенсивностью (рис. 54). При измерении локальной плотности состояний в стороне от кластера — на расстоянии всего 2 нм от него — высота этого пика быстро падает, а интенсивность остальных полос (при $E \neq E_F$) не меняется.

1.3.10. Индуцированная сверхпроводимость

Углеродные нанотрубки оказались сверхпроводниками [138, 139]. Первоначально было установлено, что жгут примерно из сотни одностенных нанотрубок или даже одностенная нанотрубка, которые находятся при температурах около 1 К в контакте с двумя сверхпроводящими электродами, могут сами становиться сверхпроводниками. Этот эффект (индуцированной сверхпроводимости) связан с тем, что куперовские электронные пары, образующиеся в сверхпроводящих электродах, не распадаются при прохождении через нанотрубку.

В качестве электродов использованы бислои Re/Au или Ta/Au с температурами перехода в сверхпроводящее состояние T_c около 1,1 и 0,4 К. (Чтобы избежать возмущающего влияния подложки, нанотрубку подвешивали между двумя электродами.) В зависимости от качества контактов между электродами и нанотрубками и от структуры нанотрубок сопротивление жгутов при комнатной температуре R_0 варьировалось в интервале от менее 0,1 до 100 кОм. Как видно из рис. 55 А, эффект индуцированной сверхпроводимости наблюдается только на жгутах с самым низким сопротивлением R_0 . Индуцированная сверхпроводимость обнаружена также на одностенной нанотрубке ST₁ с сопротивлением $R_0 = 27$ кОм, близким к обратной величине кванта проводимости $h/e^2 = 25,8$ кОм (рис. 55 Б). Под действием магнитного поля, ориентированного параллельно плоскости контактов и перпендикулярно нанотрубке, критическая температура понижается. Критический ток при $T \sim 0$ К для образцов RO3 и ST₁ составляет 2,5 и 0,104 мкА соответственно.

1.3.11. Собственная сверхпроводимость

Позднее и при использовании несверхпроводящих металлических контактов была зафиксирована собственная сверхпроводимость на жгуте из нескольких сотен параллельных одностенных нанотрубок [140–142]. Первоначально при охлаждении нанотрубок до 10 К наблюдался степенной рост сопротивления, но

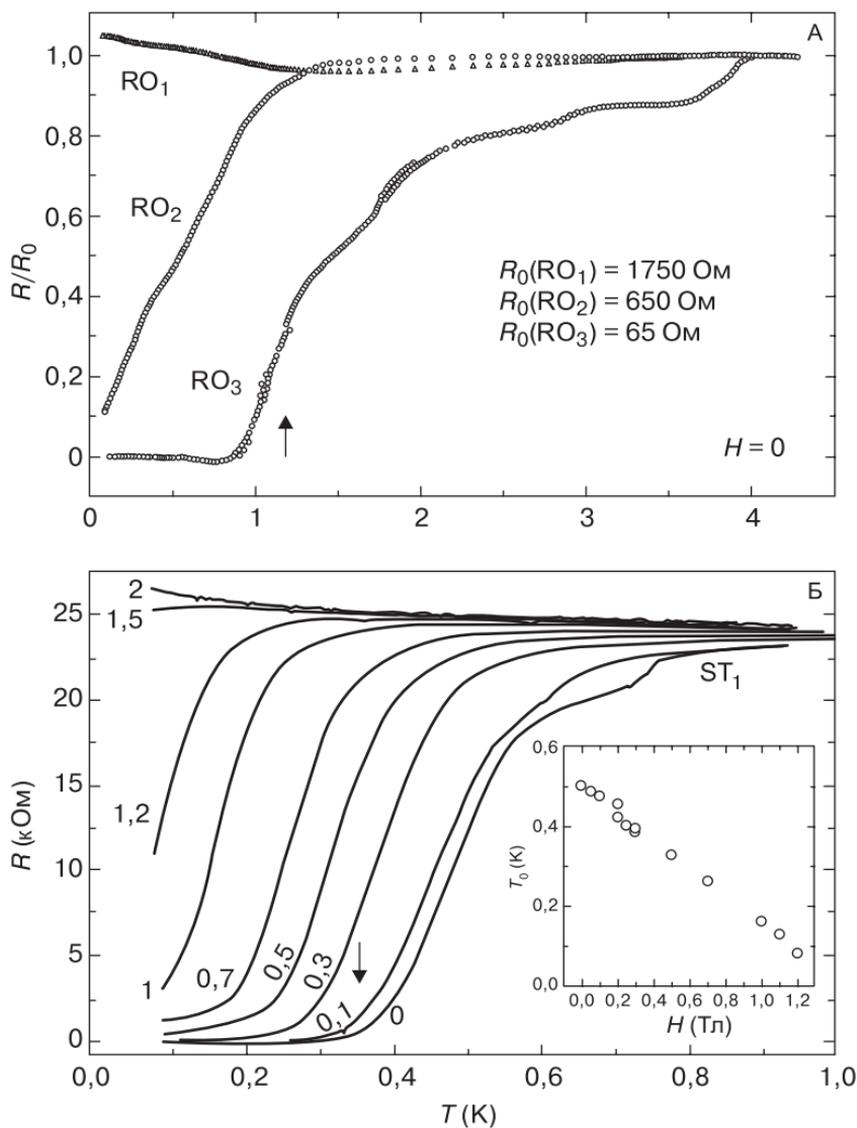


Рис. 55. (А) Температурная зависимость сопротивления трех жгутов из нанотрубок RO_1 , RO_2 и RO_3 , находящихся в контакте со сверхпроводящими электродами Au/Re; стрелкой показана температура перехода в сверхпроводящее состояние для электрода. (Б) Зависимость сопротивления одностенной нанотрубки ST_1 в контакте с Au/Ta от температуры и величины магнитного поля (на врезке) [139]

затем, при 0,55 К, происходило резкое (на два порядка) падение сопротивления. В магнитном поле с $H = 1$ Тл и при увеличении тока до 2,5 мА эта аномалия исчезала.

Согласно расчетам, электронно-фононное взаимодействие и температура перехода в сверхпроводящее состояние должны возрастать при уменьшении диаметра нанотрубки. Изучение магнитных и транспортных свойств углеродных одностенных нанотрубок с диаметром 4 Å, полученных пиролизом трипропиламина в каналах кристаллов цеолита, обнаружило сверхпроводящие свойства нанотрубок, включая эффект Мейсснера, при температурах ниже 20 К.

Таким образом, одностенные углеродные нанотрубки представляют собой уникальную одномерную систему взаимодействующих электронов. Расчеты показывают, что заполненные нанотрубки могут быть сверхпроводниками с более высокой критической температурой.

1.3.12. Теплопроводность

Графит (в направлении, параллельном базисной плоскости) и алмаз обладают высокой теплопроводностью при нормальных условиях. Третья известная модификация углерода, фуллерены, имеет существенно более низкую теплопроводность, что объясняется слабой (межмолекулярной) связью между соседними молекулами фуллеренов в кристалле.

Измерения теплопроводности одностенных нанотрубок показали, что при комнатной температуре теплопроводность образца, плотно заполненного нанотрубками, примерно в 60 раз меньше теплопроводности графита в направлении вдоль графитовой плоскости. Различие объясняется неупорядоченной структурой образцов.

Сравнение результатов измерений электропроводности и теплопроводности нанотрубок позволяет считать фононный механизм основным механизмом переноса тепла в объеме нанотрубок. Длина свободного пробега фононов при температурах ниже 30 К составляет 0,5–1,5 мкм.

1.4. Нанотрубки для электроники

Одним из наиболее привлекательных направлений использования нанотрубок является наноэлектроника. Благодаря малым размерам, разнообразным электрическим, оптическим и маг-

нитным свойствам, механической прочности и химической стабильности нанотрубки являются уникальным материалом для производства рабочих элементов электронных устройств [143–146].

1.4.1. Диоды

1.4.1.1. Выпрямление на изогнутой нанотрубке

Цилиндрические неизогнутые нанотрубки образуются из повторяющихся углеродных шестиугольников. Если два углеродных шестиугольника заменить пятиугольником и семиугольником, как показано на рис. 56, *a*, нанотрубка изогнется. С разных сторон относительно изгиба ориентация углеродных шестиугольников оказывается различной. Но с изменением ориентации шестиугольников по отношению к оси нанотрубки меняется ее электронный спектр, положение уровня Ферми, ширина оптической щели и т. п. В частности, для приведенного на рис. 56, *a* случая слева относительно изгиба нанотрубка должна быть металлической, а справа — полупроводниковой. Действительно, слева это нанотрубка (5, 5) типа «кресло», а справа — (10, 0) типа «зигзаг». Но все трубки типа (n, n) обладают металлическим характером зонной структуры независимо от n , а трубки типа $(n, 0)$ являются полупроводниковыми, если n не делится на 3 без остатка.

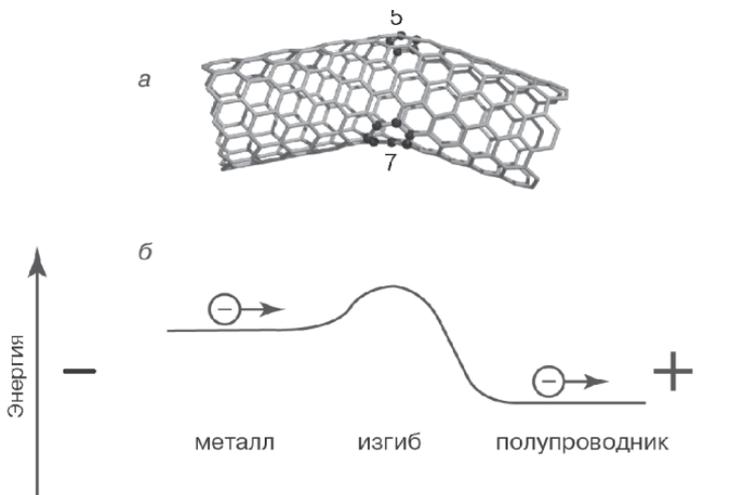


Рис. 56. Влияние дефекта семиугольник–пятиугольник на геометрию нанотрубки (*a*) и энергию подвижных электронов (*б*)

Таким образом, эта изогнутая нанотрубка должна представлять собой молекулярный гетеропереход металл–полупроводник [147–151]. Если рассматривать части нанотрубки изолированно, то с разных сторон относительно изгиба электроны на уровне Ферми обладают разной энергией (рис. 56, б). В единой системе выигрыш энергии приводит к перетеканию заряда и образованию потенциального барьера (барьера Шотки), высота которого примерно равна половине ширины запрещенной зоны полупроводниковой нанотрубки.

Электрический ток в таком переходе течет только в том случае, если электроны перемещаются из области нанотрубки с большей энергией Ферми в область с меньшей энергией. Иначе говоря, ток может течь только в одном направлении.

Впервые такое одностороннее прохождение тока было замечено при измерениях электропроводности нанотрубок с помощью острия сканирующего туннельного микроскопа еще без контроля геометрии нанотрубок. Оказалось, что не у всех нанотрубок зависимость тока от напряжения смещения симметрична относительно изменения полярности напряжения (рис. 57).

«Одностороннее» прохождение тока через нанотрубку с изгибом используется для создания выпрямляющего диода — одного из основных элементов электронных схем (рис. 58, 59).

В таком диоде нанотрубка лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводниками из золота или платины. Вольтамперная характеристика для такой системы — нелинейная (рис. 60). Ток через нанотрубку резко возрастает после достижения порогового значения напряжения смещения V , равного +2 В, приложенного к полупроводниковому концу гетероперехода, а при изменении полярности напряжения смещения ток через систему не идет. Если к подложке, играющей роль затвора, приложить положительное напряжение V_3 , пороговое значение напряжения смещения возрастет, а при отрицательном V_3 — уменьшится. В целом, изменение V_3 сопровождается смещением вольтамперной характеристики по оси V . Наилучшим образом такая система работает как диод при $V_3 = -4$ В, что говорит о том, что дырки являются основными носителями заряда в гетеропереходе полупроводник–металл.

На основе соединения двух нанотрубок можно конструировать и нанорезисторы. Например, при соединении двух металлических нанотрубок с сопротивлением при комнатной температуре 56 и 101 кОм выпрямляющий диод не образуется, но по-

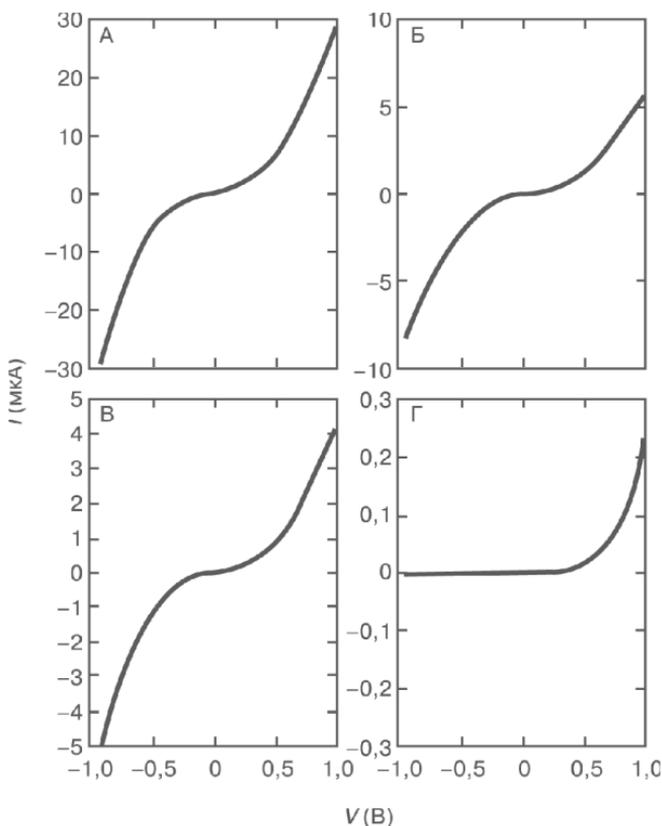


Рис. 57. Вольтамперные характеристики нанотрубок. В случаях А, Б и В зависимости тока от напряжения нелинейные и симметричные относительно изменения знака напряжения, а в случае Г наблюдается несимметричность — эффект выпрямления [106]

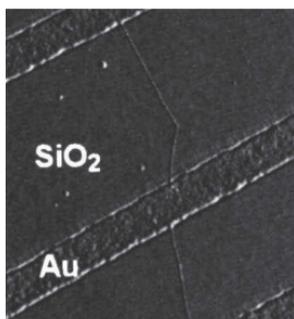
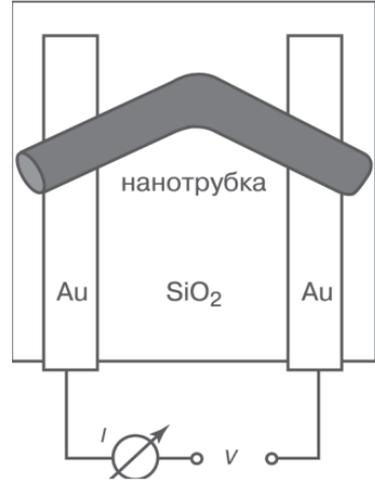


Рис. 58. Изображение изогнутой нанотрубки на кварцевой подложке в контакте с двумя золотыми электродами, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии [147]

Рис. 59. Схема работы выпрямляющего диода на изогнутой нанотрубке со структурным дефектом пятиугольник–семиугольник. Нанотрубка лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводниками



лучается нанотрубка со значительно большим сопротивлением (608 кОм) и сильной температурной зависимостью сопротивления; оно возрастает на порядок при понижении температуры до 50 К. Очевидно, рост сопротивления связан с преодолением барьера на границе двух трубок.

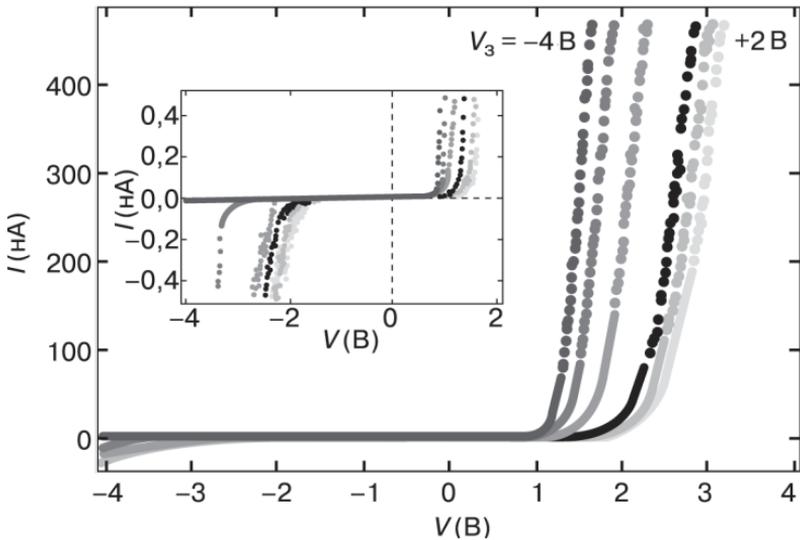


Рис. 60. Вольтамперная характеристика диода на изогнутой нанотрубке [147]

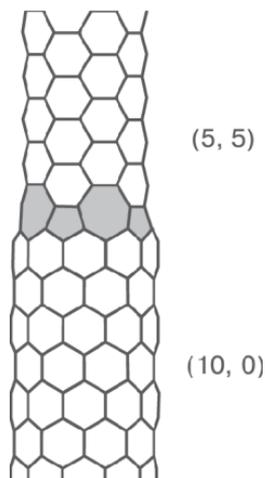


Рис. 61. Соединение нанотрубок типа «зигзаг» и «кресло» с помощью ободка из пяти- и семиугольников [151]

Структурное моделирование и квантовомеханические расчеты предсказывают образование гетеропереходов и при других типах сращивания нанотрубок. Например, с помощью ободка из чередующихся углеродных пятиугольников и семиугольников можно соединить нанотрубку типа «кресло» с нанотрубкой типа «зигзаг» без изгиба объединенной нанотрубки (рис. 61). В данном случае верхняя часть нанотрубки должна обладать металлическим, а нижняя — полупроводниковым типом проводимости, а вся система — свойствами нанодиода.

1.4.1.2. Y- и T-образное соединение нанотрубок

Различные типы ветвлений нанотрубок представляют интерес как структурные элементы объединения различных нанотрубок в сети и в качестве самостоятельных электронных устройств (резисторов, диодов).

Свойства Y-образного соединения нанотрубок («вилки», рис. 62) были первоначально предсказаны, а затем изучены экспериментально [152–154].

Стоит отметить, как выращивали нанотрубку с такой структурой. За основу брали тонкую алюминиевую пластину. При нагревании в ней формируются каналцы (трещинки) разной глубины и геометрии. Предварительно внедрив в областях каналцев небольшие металлические частицы катализатора, образец помещали в нагретый реактор с газообразным углеродом. В результате в областях разветвлений каналцев вырастали нанотрубки, но не прямые, а в форме латинской буквы игрек [154].

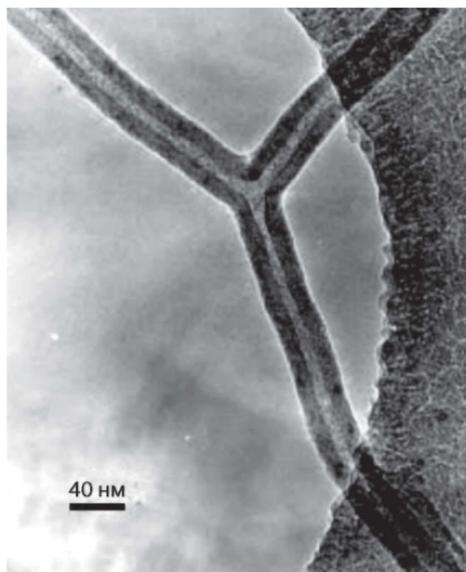


Рис. 62. Разветвление в виде буквы Y [152, 153]

При приложении отрицательного напряжения к «ручке» такой вилки ток нарастает, а при положительном значении напряжения он вообще отсутствует — барьер из дефектов в структуре вилки пропускает ток только в одну сторону. К одному зубцу нановилки можно подать управляющее напряжение, влияющее на высоту барьера. Измерения электропроводности обнаружили ожидаемую асимметрию вольтамперной характеристики с пороговыми значениями напряжения $+0,19$ и $-0,44$ В и дальнейшим ростом тока с разной скоростью при увеличении напряжения.

Наконец, согласно расчетам, Т-образное соединение нанотрубок (рис. 63) должно быть устойчиво при комнатной температуре и обладать свойствами гетероперехода металл–полупроводник–металл [155].

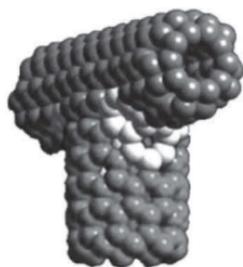


Рис. 63. Структурная модель Т-образного разветвления

1.4.1.3. Выпрямление на межмолекулярном переносе электронов

Предложен выпрямляющий диод, основанный и на межмолекулярном переносе заряда между нанотрубками (рис. 64) [156–160]. Такой нанодиод, возможно, более технологичен, так как для его создания не требуется выращивания нанотрубок необычной изогнутой или разветвленной геометрии.

При этом использовали две перекрещивающиеся одностенные нанотрубки, каждая из которых находится в контакте с двумя электродами (из сплава меди и золота) и со второй нанотрубкой — верхняя нанотрубка свободно лежит на нижней. Благодаря ван-дер-ваальсову притяжению верхней нанотрубки к подложке и нижней нанотрубке, несмотря на малую площадь соприкосновения (порядка 1 нм^2), в этой системе осуществляется хороший контакт между нанотрубками (в расчетах и эксперименте вероятность прохождения электронов через такой контакт оценивается в $0,04$). При включении напряжения между электродами 1 и 1' или 2 и 2' можно определить электрические свойства индивидуальных нанотрубок, а при включении напряжения, например, между электродами 1 и 2 — свойства гетероперехода на пересекающихся нанотрубках.

Установлено, что при комнатной температуре гетеропереходы типа металл–металл и полупроводник–полупроводник обладают высокой проводимостью (порядка $0,1 e^2/h$), практически совпадающей с проводимостью индивидуальных нанотрубок,

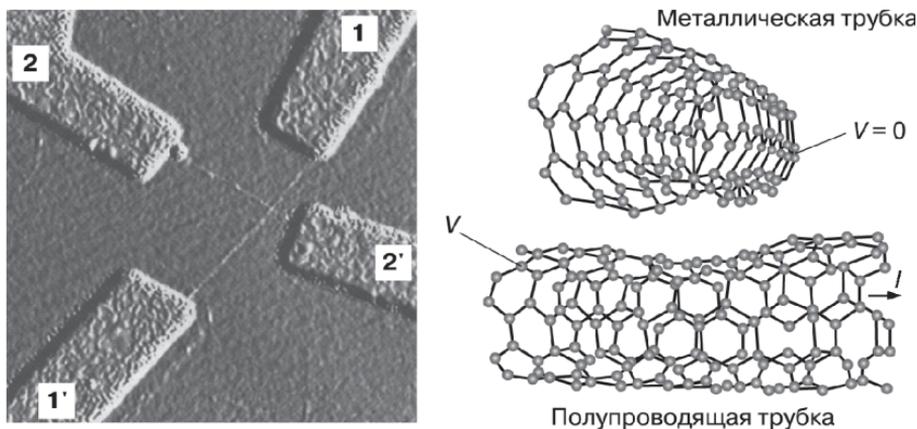


Рис. 64. Две пересекающиеся нанотрубки в контакте с четырьмя электродами и структурная модель контакта между нанотрубками [157, 158]

вольтамперная характеристика симметрична относительно изменения знака напряжения, и потому эффектов выпрямления не наблюдается. В случае контакта полупроводниковой и металлической нанотрубки, вследствие более значительного переноса заряда между нанотрубками и образования барьера Шотки в области пересечения нанотрубок, проводимость системы резко падает (на два порядка), а вольтамперная характеристика асимметрична. При положительном потенциале V полупроводниковой нанотрубки с ростом абсолютной величины напряжения ток через гетеропереход полупроводник–металл возрастает быстрее, чем при отрицательном потенциале. (Наблюдаемый ненулевой ток при отрицательных значениях V связан с эффектами туннельного просачивания частиц через тонкий запорный слой.) По линейному участку вольтамперных характеристик высота барьера Шотки здесь оценивается в 0,2–0,3 эВ.

В системе с пересечением металлической и полупроводниковой нанотрубок (см. рис. 64) на проводимость самой полупроводниковой нанотрубки оказывает очень сильное влияние барьер, об-

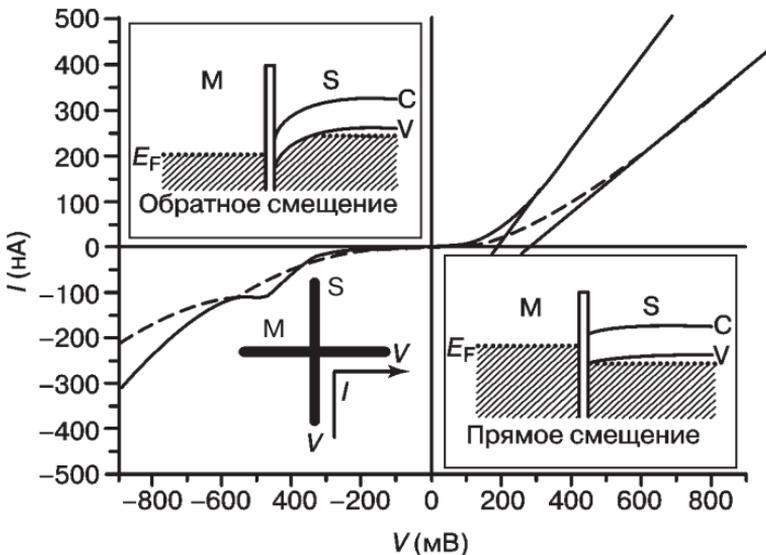


Рис. 65. Зависимость тока I от напряжения смещения V для двух гетеропереходов полупроводник–металл (сплошная и штриховая линии); по линейным зависимостям тока от напряжения при положительных значениях V можно определить, что энергии барьеров Шотки для этих гетеропереходов составляют около 150 и 290 мВ. С и V — зона проводимости и валентная зона проводника соответственно [157, 158]

разующийся в области контакта с металлической нанотрубкой. Варьированием потенциала металлической нанотрубки можно регулировать прямой и обратный ток через полупроводниковую нанотрубку.

На рис. 65 приведены зависимости тока через полупроводниковую (I_S) и металлическую (I_M) нанотрубки в случае, когда напряжение подается на один конец полупроводниковой нанотрубки, а второй ее конец и один конец металлической нанотрубки заземлены. При отрицательных значениях V ток через полупроводниковую нанотрубку не идет, так как при этом высота барьера Шотки и ширина запирающего слоя возрастают. Подача положительного потенциала действует на барьер Шотки и запирающий слой противоположным образом, и с ростом V ток через полупроводниковую нанотрубку быстро увеличивается. При напряжении $V = +0,7$ В ток в 100 раз больше, чем при $V = -0,7$ В, и это при том, что активная зона такого устройства составляет всего 15 нм. Таким образом, использование металлической нанотрубки в качестве третьего электрода позволяет создать нановыпрямитель на пересекающихся нанотрубках с узким барьером Шотки.

1.4.1.4. Туннельный диод на легированной трубке

Химическое легирование является одним из основных способов конструирования материалов в микроэлектронике, поэтому естественно ожидать, что целенаправленное легирование углеродных нанотрубок может с успехом применяться для создания наноэлектронных устройств. Для случая гетероперехода на нанотрубке эта идея была реализована в работе [161] (рис. 66). Была взята полупроводниковая нанотрубка, которую размещали на кварцевой подложке между двумя электродами из сплава Ni/Au. В качестве обратного затвора использовали слой кремния. Первоначально нанотрубка в такой конструкции обладала дырочным типом проводимости. Затем одну половину нанотрубки покрывали защитным слоем полиметилметакрилата (ПММА) толщиной 340 нм, после чего на систему воздействовали парами калия. В результате адсорбции калия на открытой половине нанотрубки характер ее проводимости меняется с дырочного на электронный [161].

На рис. 67 приведена полученная при комнатной температуре вольтамперная характеристика, которая указывает, в частности, на эффекты выпрямления на таком элементе. Можно

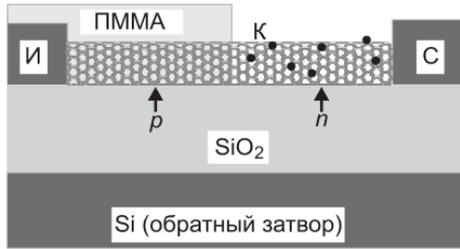


Рис. 66. Полупроводниковая нанотрубка диаметром 2 нм и длиной 3,5 мкм на кварцевой подложке (SiO_2) между двумя электродами из сплава Ni/Au — истоком (И) и стоком (С). В качестве обратного затвора использован слой кремния. Левая половина нанотрубки защищена слоем полимера толщиной 340 нм; она обладает дырочным типом проводимости. При воздействии паров калия на правой половине нанотрубки характер проводимости меняется на электронный [161]

видеть, что зависимость тока от потенциала V_g обратного затвора имеет сложный вид. Так, при значении V_g в пределах от -20 до -12 В проводимость практически нулевая. В интервале от -12 до -7 В наблюдается всплеск проводимости, который сменяется нулевой проводимостью в области значений V_g от -7 В до -1 В. Дальнейший рост потенциала V_g приводит к монотонному

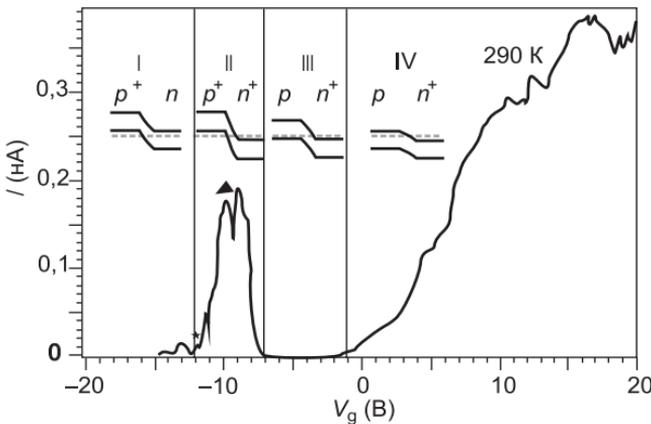


Рис. 67. Зависимость тока I от потенциала управляющего электрода V_g при напряжении смещения 1 мВ. На схеме показано также положение уровня Ферми относительно зоны проводимости и валентной зоны для участков нанотрубки с электронной и дырочной типами проводимости [161]

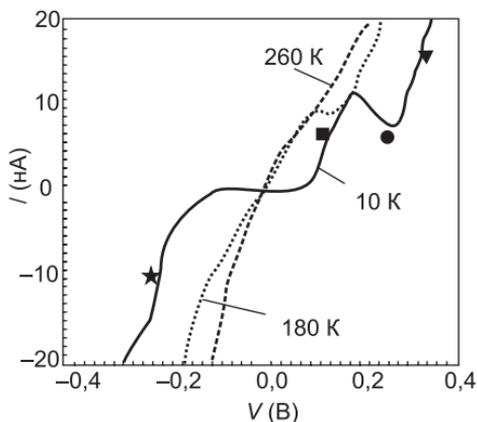


Рис. 68. Зависимость тока I от напряжения смещения V при $V_g = -9,5$ В. При температурах 180 и 10 К наблюдается отрицательная дифференциальная проводимость [161]

повышению проводимости системы. Такая зависимость объясняется образованием внутритрубочного $p-n$ -перехода и влиянием потенциала обратного затвора на концентрацию электронов и дырок.

При низких температурах в области пика тока отмечается отрицательная дифференциальная проводимость, когда рост напряжения смещения V сопровождается уменьшением тока I (рис. 68). Например, повышение напряжения смещения при температуре 180 К приводит к тому, что пик тока при $V = 0,12$ В сменяется локальным минимумом при $V = 0,16$ В. Понижение температуры сопровождается еще более выраженной отрицательной проводимостью: при 10 К отношение значений тока в точках максимума и минимума равно 1,5. Как известно, такая зависимость тока от напряжения смещения с участком отрицательной дифференциальной проводимости характерна для туннельных диодов (диодов Эсаки) и используется в электронике для усиления слабых сверхвысокочастотных сигналов. В диоде Эсаки квантово-механическое туннелирование электронов сквозь запирающий слой добавляет пик в вольтамперную характеристику, а туннельный эффект позволяет электронам преодолеть энергетический барьер в переходной зоне шириной до 150 \AA при таких напряжениях, когда уровни зоны проводимости в n -области имеют равные энергии с уровнями валентной зоной p -области.

1.4.2. Транзисторы

1.4.2.1. Полевой транзистор

На основе полупроводниковых и металлических нанотрубок удалось сконструировать транзисторы, работающие при комнатной и сверхнизкой температуре. Транзисторы (триоды) — электронные устройства, в которых на перенос заряда оказывает сильное влияние внешнее управляющее электрическое поле, что используется в усилителях электрического сигнала, переключателях и т. п. [162–167].

Обсудим сначала первый реализованный транзистор на полупроводниковой нанотрубке (рис. 69) [162]. В таком транзисторе электрическое поле управляет концентрацией носителей в зонах их делокализованных состояний.

В полупроводниковой нанотрубке состояния валентной зоны отделены от зоны проводимости энергетической щелью — запрещенной зоной. Из-за наличия этой щели при обычных условиях концентрация носителей в зонах мала, и нанотрубка обладает высоким сопротивлением. При подаче на третий электрод (затвор) электрического потенциала V_3 в области нанотрубки возникает электрическое поле, и изгиб энергетических зон меняется. Включение отрицательного потенциала затвора V_3 приводит к возрастанию, а положительного — к убыванию тока через на-

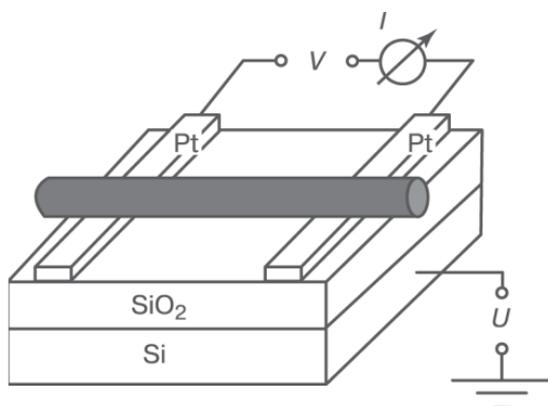


Рис. 69. Схема первого полевого транзистора на полупроводниковой нанотрубке. Нанотрубка лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводниками, в качестве третьего электрода (затвора) используется кремниевый слой [162]

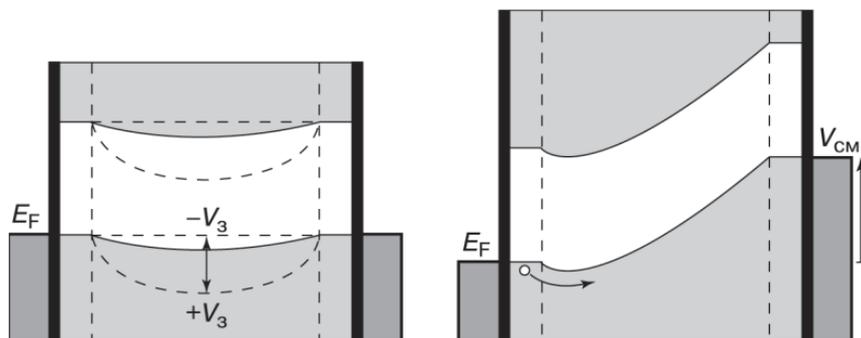


Рис. 70. Изменение ширины запрещенной зоны в полупроводниковой нанотрубке под действием потенциала затвора (слева) и напряжения смещения (справа) [162]

нотрубку, что говорит о том, что дырки являются основными носителями заряда в транзисторе (рис. 70).

Присутствие дырок обусловлено несовпадением работы выхода электронов нанотрубки и металлических электродов и, как следствие, перетеканием электронов с нанотрубки на электроды, а также влиянием заряженных центров на поверхности и в объеме кварцевой подложки. При изменении V_g концентрация дырок в валентной зоне и, соответственно, электропроводность возрастают по экспоненциальному закону, в зависимости от величины смещения края зоны относительно уровня Ферми.

При V_g около -6 В концентрация дырок достигает максимального значения, сопротивление — минимального, а нанотрубка становится металлической; при $V_g = +6$ В ток через нанотрубку равен нулю. Проводимость полупроводниковой одностенной нанотрубки при таком варьировании величиной V_g при комнатной температуре меняется на шесть порядков (рис. 71).

Анализ характеристик полупроводникового транзистора свидетельствует о том, что дырки, участвующие в процессе переноса, присутствуют именно в нанотрубке, а не инжектируются на контактах между электродом и нанотрубкой, и, следовательно, можно ожидать высокую однородность распределения дырок вдоль трубки независимо от напряжения на затворе. Концентрация дырок в трубке равна примерно одной дырке на 250 атомов углерода (для сравнения, в графите на 10^4 атомов приходится только одна дырка). Подвижность носителей, оцененная по крутизне вольтамперной характеристики, почти совпадает с подвижностью в сильнолегированном кремнии p -типа

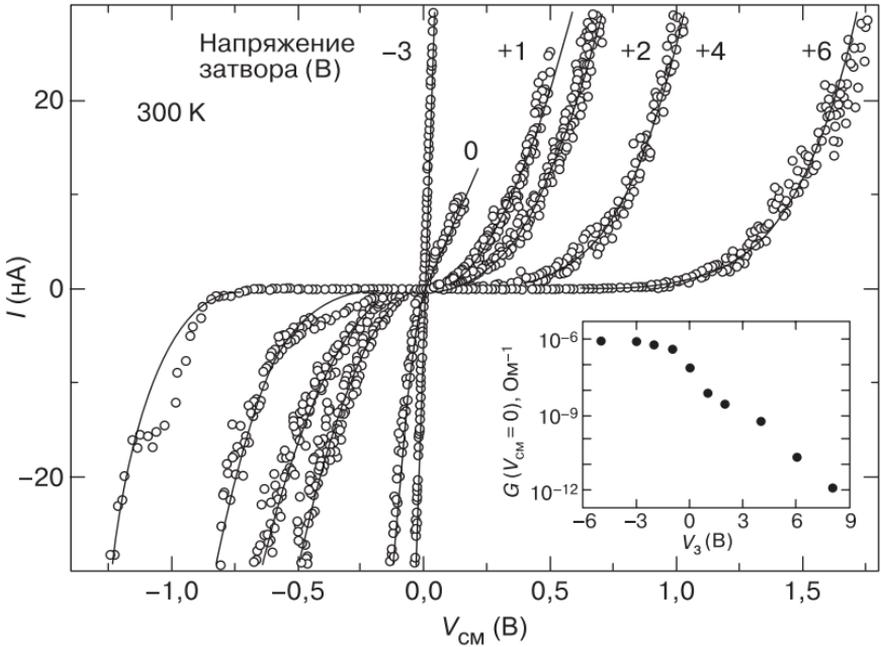


Рис. 71. Зависимости тока от напряжения смещения для различных напряжений затвора V_3 . При положительных значениях V_3 ток через транзистор падает, а при отрицательных — возрастает. На вставке показана зависимость проводимости от V_3 при нулевом напряжении смещения V_{CM} [162]

при аналогичной концентрации дырок, но значительно ниже подвижности дырок в графите.

1.4.2.2. Транзистор на кольцевой нанотрубке

Полевой транзистор с резко выраженными эффектами включения построен и на кольце, изготовленном из углеродной нанотрубки (рис. 72) [163]. Использование колец вместо линейных нанотрубок может быть более удобно, так как диаметр колец легче контролировать, чем длину нанотрубок. Измерения электрических свойств таких устройств показали, что для создания работающего при комнатной температуре транзистора на кольцевой нанотрубке наиболее подходящими оказываются полупроводниковые нанотрубки диаметром 10–20 нм. Для такого транзистора при нулевом потенциале затвора вольтамперная характеристика практически линейна, и величина тока через систему уменьшается на несколько порядков при

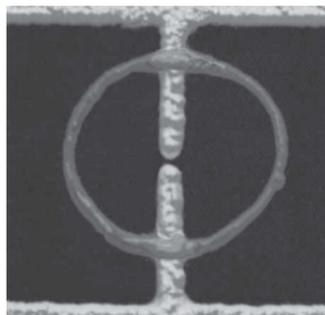


Рис. 72. В качестве транзистора можно использовать углеродный тор [163]

изменении потенциала затвора от 0 до 5 В. Кроме того, наблюдаются эффекты включения; например, при $V_z = 5$ В и $V_{см} < 1$ В ток через систему практически не идет ($< 0,1$ нА), а затем резко возрастает, достигая значения 100 нА при напряжении смещения 1,5–2,0 В.

1.4.2.3. Модуляции потенциала в полевом транзисторе

Электрические свойства полевого транзистора на полупроводниковой нанотрубке качественно отличаются от свойств транзисторов на объемных полупроводниках. В частности, при сканировании полевого транзистора вдоль нанотрубки были обнаружены модуляции потенциала [164]. Рис. 73 иллюстрирует схему эксперимента, который можно назвать техникой получения изображения потенциала с помощью сканирующего затвора.

Два электрода и стандартный затвор транзистора дополнены зондом атомно-силового микроскопа. На затвор подают отрицательное напряжение, чтобы перевести транзистор в состояние с высокой проводимостью. На зонд микроскопа подают запирающее положительное напряжение, с помощью которого создается локальный потенциальный барьер для движения дырок. Перемещение зонда вдоль нанотрубки над ее поверхностью обнаружило колебания дырочного тока через транзистор, которые отражают модуляции потенциала и уровня Ферми вдоль оси нанотрубки. При расстоянии между электродами, равном 650 нм, период осцилляций составляет 40 нм. Предполагают, что вариации потенциала нанотрубки обусловлены взаимодействием с подложкой, под влиянием которой нарушается трансляционная симметрия нанотрубки.

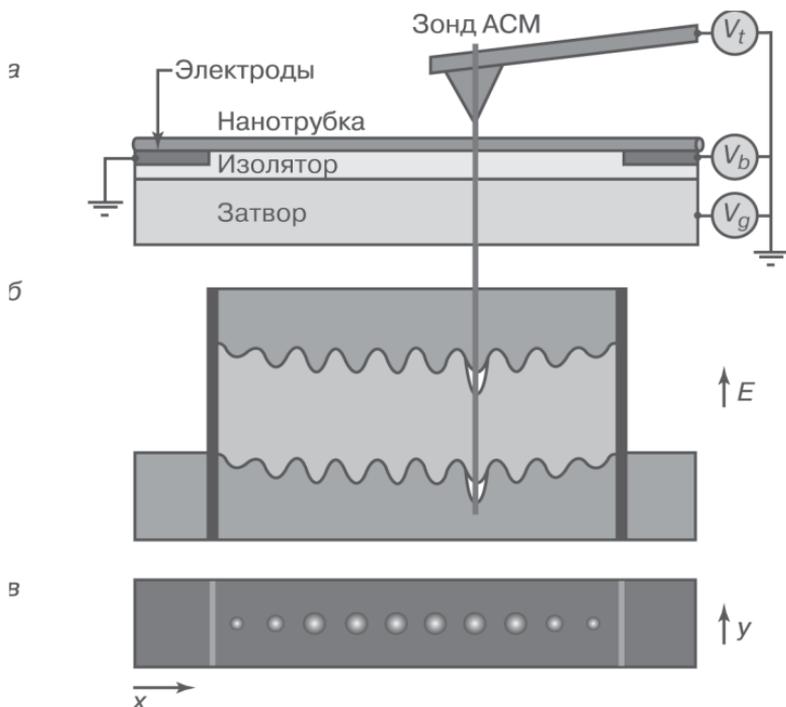


Рис. 73. Сканирование потенциала вдоль нанотрубки с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) (а), вариации дна валентной зоны и потолка зоны проводимости вдоль нанотрубки (б), положения минимума потенциала (в) [164]

На металлических нанотрубках подобных осцилляций не обнаружено. Однако и в них с помощью такой методики удается обнаружить сильные вариации потенциала в области структурных дефектов [165].

На рис. 74 представлена зависимость сопротивления металлической нанотрубки от напряжения затвора и зонда атомно-силового микроскопа, измеренная при комнатной температуре. При положительном напряжении зонда $V_{\text{ЗН}}$ на расстоянии около 150 нм от поверхности трубки наблюдаются пики сопротивления, которые обусловлены рассеянием дырок на двух структурных дефектах.

На основе нанотрубок с дефектами можно конструировать новые молекулярные электронные устройства. Структурные дефекты представляют собой квантовые точки на нанотрубке. Вариациями напряжения затвора и зонда удалось настраивать нанотрубку с двумя дефектами на режимы прозрачности и силь-

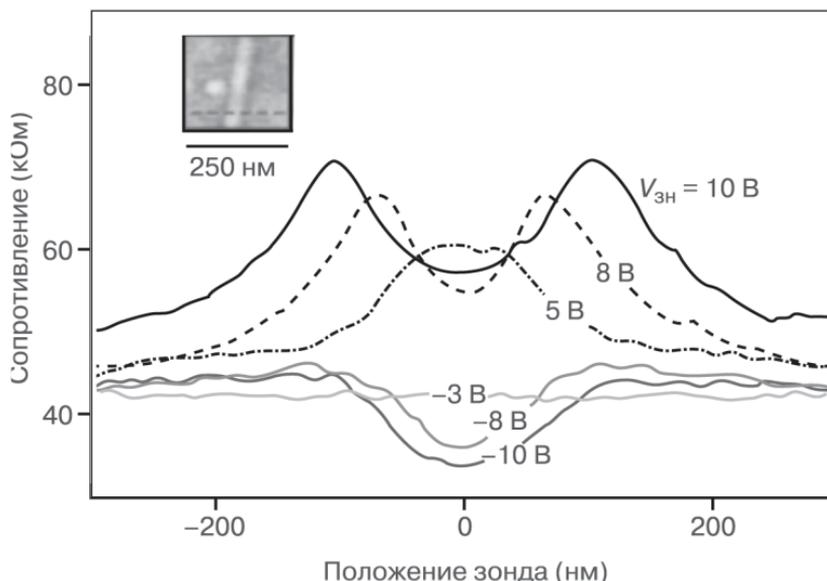


Рис. 74. Зависимость сопротивления нанотрубки от положения зонда атомно-силового микроскопа [165]

ного рассеяния на квантовых точках, соответственно, с высокой и низкой проводимостью.

1.4.2.4. Канальный транзистор

Канальный транзистор на одностенной углеродной нанотрубке — самый высокоскоростной транзистор в настоящее время. Его схема представлена на рис. 75. Она аналогична структуре обычного канального транзистора типа металл–оксид–полупроводник (МОП), где затвор (металл) и проводящий канал (полупроводник) разделены тонким слоем диэлектрика (оксида). В новой структуре затвор размещается поверх нанотрубки, а в качестве тонкого изолирующего слоя между ними используется диоксид кремния. Внешне устройство выглядит как кремниевый транзистор, но плоская пластина кремния в нем заменена на нанотрубку. Производительность транзистора тем выше, чем тоньше слой оксида и чем меньше длина канала; она выше, чем у прототипов кремниевых транзисторов.

Удалось создать варианты транзисторов с электронной и дырочной проводимостью. Новые элементы отличаются превосходными электрическими характеристиками, легко включаются

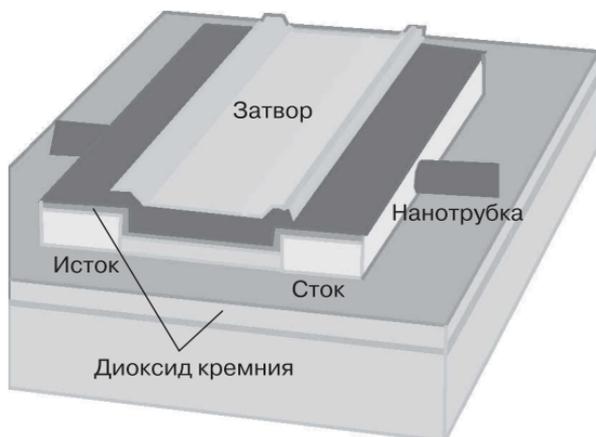


Рис. 75. Канальный транзистор на углеродной нанотрубке

и выключаются и устойчиво работают при низком напряжении. Транзистор может включаться при напряжении менее 1 В.

1.4.2.5. Одноэлектронный транзистор

Еще за год до создания транзистора на полупроводниковой нанотрубке, была продемонстрирована возможность создания транзистора и на металлической нанотрубке [166]. При этом используются эффекты туннельного переноса электронов через нанотрубку по отдельным одноэлектронным уровням (молекулярным орбиталям). Соответственно, такой транзистор иногда называют одноэлектронным. Для создания одноэлектронного транзистора была взята одностенная металлическая нанотрубка. Из-за конечной длины нанотрубки ее электронный спектр, строго говоря, не непрерывен, а дискретен, как показано на рис. 76, с расстоянием между отдельными уровнями ~ 1 мэВ при длине нанотрубки 1 мкм.

Конечно, такое расщепление уровней не сказывается на электропроводности нанотрубки при комнатной температуре ($kT = 0,025$ эВ), но оно полностью определяет ее электрические свойства при температурах ниже 1 К. В таких условиях проводимость металлической нанотрубки обусловлена тем, что электроны перескакивают (туннелируют) с верхнего, заполненного уровня катода на проводящий дискретный уровень нанотрубки, а затем с нанотрубки на нижний, незаполненный уровень анода. В пределах нанотрубки туннелирование электрона происходит

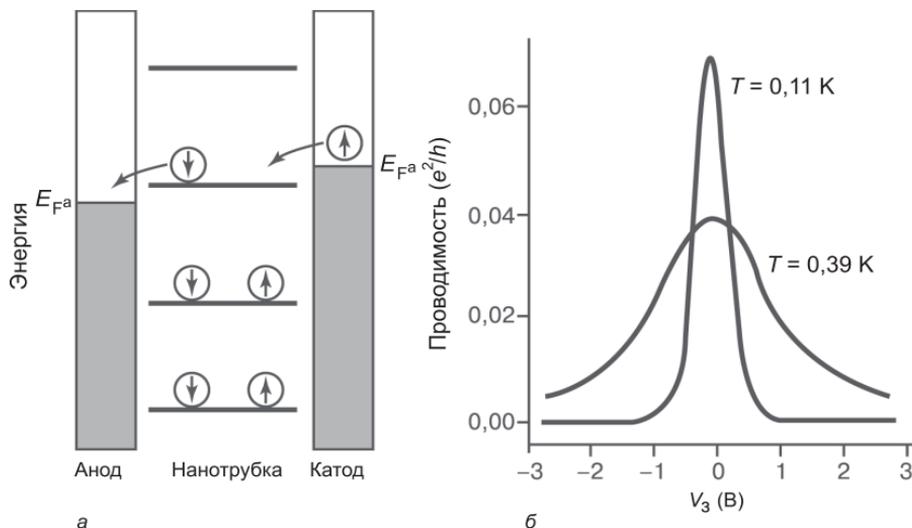


Рис. 76. Схема переноса электронов с участием одного дискретного уровня в полевом транзисторе на металлической нанотрубке (а) и зависимость проводимости в цепи от потенциала затвора (б) [166]

очень легко (практически без рассеяния и без потерь энергии) за счет π -электронных состояний, делокализованных по всей ее длине. Высокая металлическая проводимость в электрической цепи возможна в случае, если так же легко осуществляется перенос электронов между нанотрубкой и электродами. В эксперименте это достигается возможно более точной подгонкой уровней Ферми электродов к энергии проводящего уровня нанотрубки. Включение внешнего электрического поля при подаче электрического потенциала на третий электрод смещает электронный уровень нанотрубки, и ее сопротивление возрастает.

При низких температурах на металлических нанотрубках наблюдали ступенчатое возрастание тока (квантование проводимости) при увеличении напряжения смещения V , приложенного к нанотрубке: каждый скачок отвечает появлению очередного делокализованного уровня нанотрубки в промежутке между уровнями Ферми катода и анода (рис. 77).

Чтобы повысить рабочую температуру одноэлектронного транзистора, очевидно, следует использовать более короткие нанотрубки, так как уменьшение длины этой структуры должно сопровождаться увеличением расстояния между дискретными электронными уровнями. Другой подход состоит в созда-

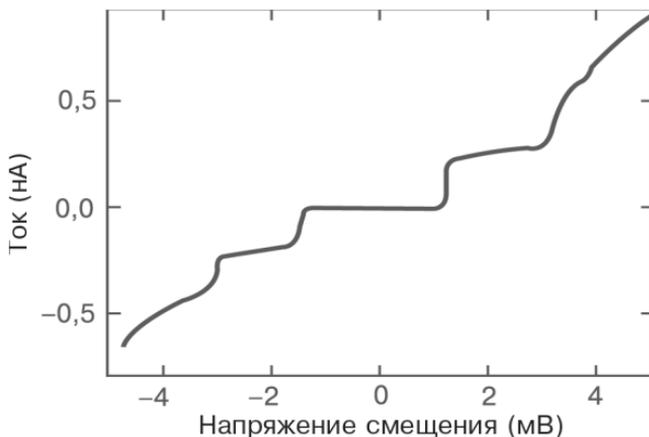


Рис. 77. Зависимость тока от напряжения смещения для транзистора на металлической нанотрубке. Каждый скачок тока отвечает участию еще одного уровня в переносе электронов [166]

нии на нанотрубке небольшого «островка», ограниченного с двух сторон энергетическими барьерами. Тогда при достаточно малой длине островка расстояния между локализованными в его области электронными уровнями могут быть большими, и именно эти локализованные состояния будут определять перенос электронов вдоль всей нанотрубки.

Для создания ограниченного энергетическими барьерами островка на углеродной металлической нанотрубке использован атомно-силовой микроскоп (рис. 78). Острием микроскопа надавливали на две точки на нанотрубке, расположенные друг от друга на расстоянии около 25 нм. При таком механическом воздействии на нанотрубке возникали два изгиба (складки), т. е. два структурных дефекта, которые играли роль туннельных барьеров для движения электронов вдоль трубки. По оценкам, разность между дискретными уровнями островка составила 38 мэВ, а энергия, необходимая для добавления электрона на островок из-за эффектов кулоновской блокады, составляет 120 мэВ, что значительно превосходит энергию комнатной температуры (25 мэВ).

Проводимость такой системы и при комнатной температуре оказалась зависящей от потенциала затвора. При малых значениях напряжения смещения проводимость осциллирует с увеличением этого потенциала по мере того, как все новые электронные уровни островка приближаются к уровню Ферми электродов

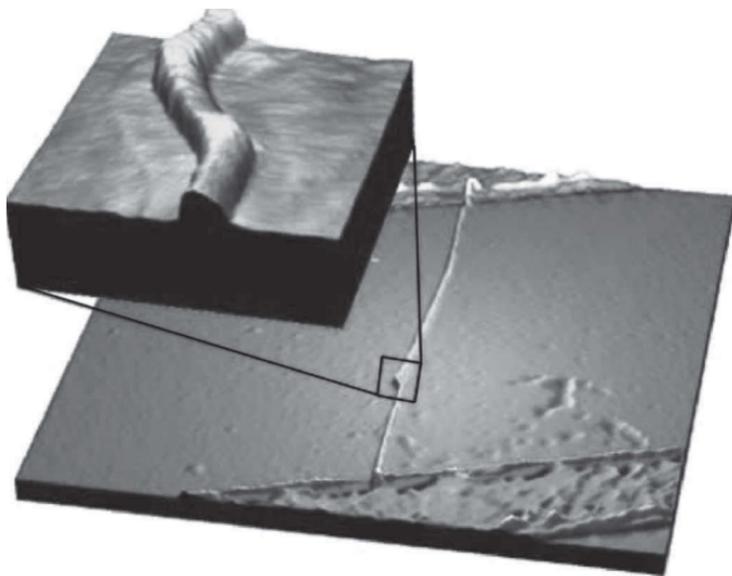


Рис. 78. Металлическая углеродная нанотрубка в контакте с двумя электродами. В увеличенном масштабе изображен участок с изломом, созданным с помощью атомно-силового микроскопа [166]

и удаляются от него. Проводимость растет с ростом потенциала смещения: при увеличении потенциала смещения, который определяет щель между уровнями Ферми катода и анода, растет число проводящих дискретных электронных уровней островка, попадающих в эту щель. Степенная температурная зависимость проводимости указывает на резонансный туннельный механизм проводимости в таком транзисторе. Транзисторы на металлической нанотрубке, возможно, имеют некоторое преимущество в технологическом плане, так как электрические свойства полупроводниковых нанотрубок чувствительны к геометрии нанотрубок, структурным дефектам, наличию в трубках примесей.

1.4.2.6. Транзистор на сверхпроводящем токе

Как отмечено в разд. 1.3.10 и 1.3.11, посвященных сверхпроводящим свойствам нанотрубок, на перенос электронов через нанотрубку может оказывать сильное влияние контакт между ней и сверхпроводящими электродами. Если граница между нанотрубкой и сверхпроводником обладает достаточной прозрачностью для электронов, становится возможен недиссипативный перенос заряда, что обуславливает сверхпроводимость. Как

установлено в работе [168], сверхпроводящий ток можно наблюдать и на транзисторе с короткой металлической нанотрубкой и дискретным спектром электронных состояний, когда ток течет по отдельным электронным уровням нанотрубки, расположенным между уровнями Ферми сверхпроводящего катода и анода. При этом проводимость нанотрубки практически бесконечна, хотя в переносе заряда по механизму резонансного туннелирования может участвовать всего лишь один дискретный уровень, который может быть заселен всего двумя вырожденными по спину электронами. В транзисторе с помощью управляющего электрода удается включать и выключать эффекты резонансного туннелирования и тем самым управлять сверхпроводящим током через нанотрубку. Управление осуществляется очень небольшими вариациями напряжения на этом электроде (около нескольких мэВ) — на три порядка более слабыми, чем те, которые требуются для управления нормальным, а не сверхпроводящим током.

В качестве материала электрода использовали пленку из титана и алюминия толщиной 10 и 60 нм соответственно: титан обеспечивает хороший электрический контакт с нанотрубкой, а алюминий становится сверхпроводником при температуре ниже 1,3 К. Транзистор изготовили методом электронно-лучевой литографии на оксиде кремния, а нанотрубки были получены химическим осаждением из пара. При длине трубки 470 нм (расстояние между электродами) обеспечивался дискретный спектр электронов. Электрические характеристики нанотранзистора определяли четырехзондовым методом, при этом использовалась трехступенчатая система подавления шума (рис. 79).

На рис. 80 приведена зависимость дифференциального сопротивления dV/dI от напряжения $V_{ис}$ (сток-исток) и напряжения на управляющем электроде V_3 для нормального состояния нанотрубки. Наблюдаются области высокой и низкой проводимости с масштабом напряжений 3,5 мВ, что отвечает разнице в 3,5 мэВ между дискретными электронными состояниями нанотрубки. Когда образец охлаждается до температур ниже критической температуры электродов, электронный транспорт резко изменяется из-за просачивания куперовских пар из сверхпроводника в нанотрубку.

Низкотемпературные вольтамперные характеристики транзистора при различных значениях напряжения V_3 на управляющем электроде (рис. 81–83) свидетельствуют о том, что в области

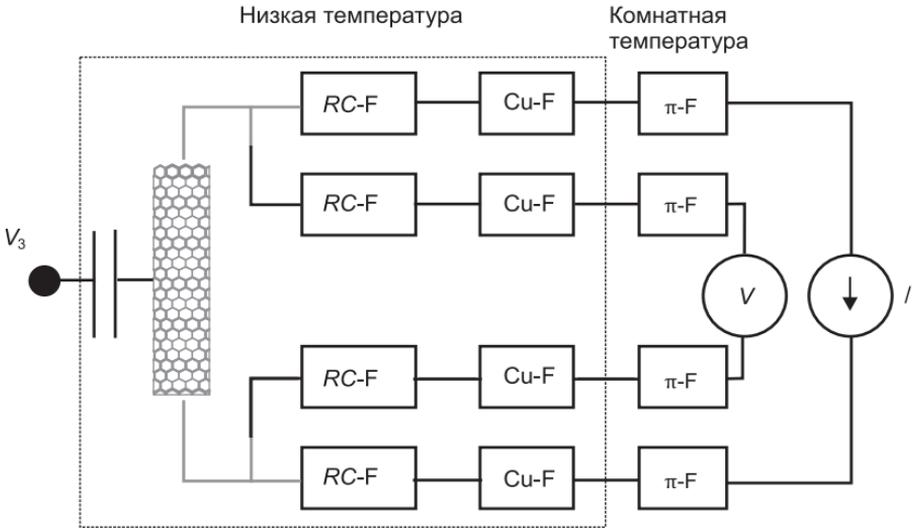


Рис. 79. Схема измерения электрических характеристик транзистора со сверхпроводящей нанотрубкой: $RC-F$ — фильтр для подавления низкочастотных флуктуаций напряжения; $Cu-F$ — фильтр высокочастотного шума; $\pi-F$ — фильтр для промежуточных частот. Пунктиром показана низкотемпературная часть схемы, остальная часть установки находится при комнатной температуре [168]

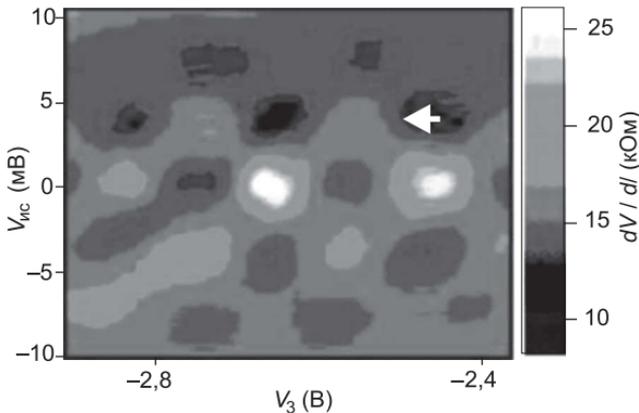


Рис. 80. Зависимость дифференциального сопротивления dV/dI от напряжения $V_{ис}$ (сток-исток) и напряжения на управляющем электроде V_3 . Результат получен при температуре $T = 4,2$ К для нормального, не сверхпроводящего тока и, по положению пятен на этой схеме позволяет определить расстояние между электронными уровнями нанотрубки [168]

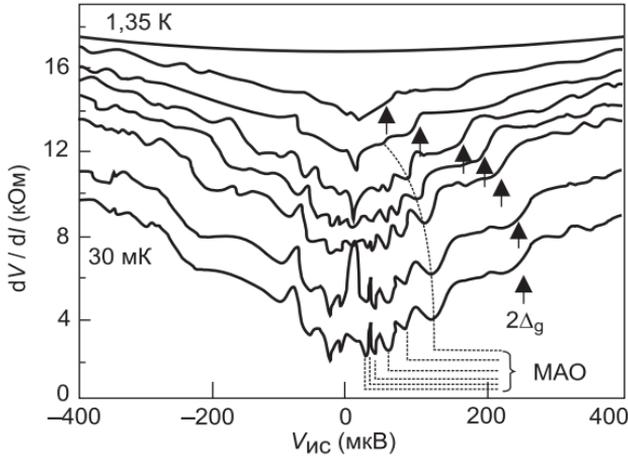


Рис. 81. Зависимость дифференциального сопротивления dV/dI от напряжения $V_{ис}$ при температурах ниже критической: 0,030, 0,47, 0,70, 0,88, 1,02, 1,18, 1,22 и 1,35 К (снизу вверх). Пунктирные линии указывают на осцилляции, обусловленные эффектами многократного (андреевского) отражения (MAO) электронов на границе между сверхпроводником и нанотрубкой; стрелками показаны щели сверхпроводимости при $V = 2\Delta_g/e < 250$ мкВ. Полосы андреевского отражения наблюдаются при $V_{ис} = 2\Delta_g/(ne)$, где n — целые числа, Δ_g — ширина сверхпроводящей щели

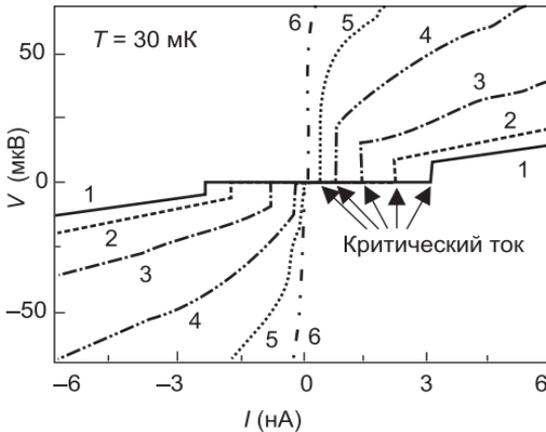


Рис. 82. Влияние на вольтамперную характеристику транзистора напряжения V_g на управляющем электроде: 1 — 22,59, 2 — 22,578, 3 — 22,57, 4 — 22,563, 5 — 22,555, 6 — 22,541 В. Если ток превышает критическое значение I_c , наблюдается нормальное состояние, если не превышает — сверхпроводящее состояние. Переход между ними сопровождается резким изменением напряжения [168]

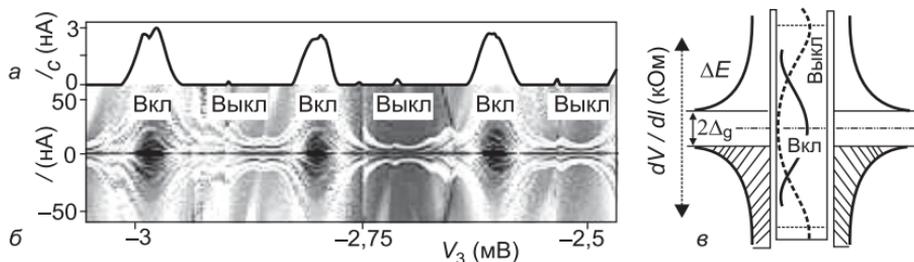


Рис. 83. Периодические модуляции критического тока I_C (а) и нормального тока I (б) обусловлены включением и выключением резонанса по мере того, как электронный уровень нанотрубки попадает в щель между уровнями Ферми сверхпроводящих электродов катода и анода (в) [168]

перехода между нормальным и сверхпроводящим состояниями сопротивление скачкообразно меняется от нулевой до конечной величины и что изменение напряжения на затворе всего на 50 мкВ сопровождается вариациями критического тока от максимального до минимального.

1.4.2.7. Квантовая емкость

Электронная емкость системы является термодинамической величиной, которая содержит информацию об ее основном состоянии. Величина емкости включает классическую электростатическую компоненту, отвечающую отталкиванию электронов, а также квантовый кинетический вклад, который определяется плотностью электронных или дырочных состояний. В работе [169] емкость одностенных нанотрубок измерена с использованием полевого транзистора (рис. 84). Измерения позволили определить как электростатическую часть емкости, так и квантовые поправки и выявили электронно-дырочную симметрию емкости.

Емкость C_g классического проводника определяется исключительно его геометрией. Если проводник зарядить, пространственное распределение электронов в нем определится условием минимума электростатической энергии. В квантовой механике появляются дополнительные слагаемые в полную энергию и поэтому дополнительные вклады в полную емкость:

$$C_{\text{tot}}^{-1} = C_g^{-1} + C_{\text{DOS}}^{-1}.$$

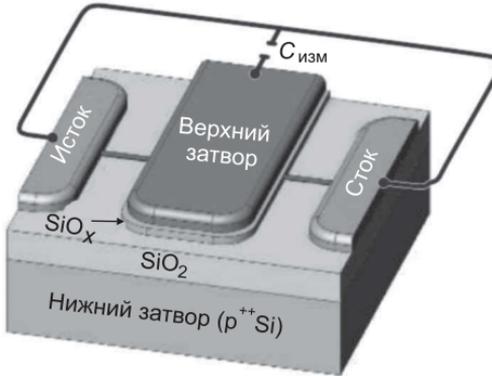


Рис. 84. Конденсатор, образованный нанотрубкой и верхним плоским электродом, а также схема измерения его электрической емкости [169]

Энергия при этом просто добавляется, а емкость обратно пропорциональна энергии. Поправка C_{DOS}^{-1} соответствует кинетической энергии электронов: на добавление заряда в проводник требуется кинетическая энергия и, следовательно, добавляется член C_{DOS}^{-1} , который уточняет соответствующее изменение полной емкости C_{tot} .

Схема, использованная для определения емкости конденсатора, образованного нанотрубкой и расположенным над ней плоским электродом, приведена на рис. 84. Варьированием потенциала V_{tg} этого верхнего электрода управляли плотностью и знаком заряда в центральной части нанотрубки. Два боковых сегмента нанотрубки использованы как провода для контакта с истоком и стоком, а для управления плотностью электронов или дырок в контактных проводах варьировали потенциал V_{bg} обратного затвора. В такой системе и классическую, и квантовую составляющие емкости удалось определить независимо, и они оказались близкими по величине.

На рис. 85 на вставке показана зависимость емкости схемы от потенциала обратного затвора V_{bg} при фиксированном потенциале верхнего электрода, т. е. при неизменной плотности состояний в нанотрубке, а значит при постоянном вкладе квантовых кинетических эффектов. При низких отрицательных значениях V_{bg} (от -2 до -4 В) внешние нанопровода обладают высоким сопротивлением, поэтому конденсатор на нанотрубке практически выключен из схемы, а измеряется фоновая ем-

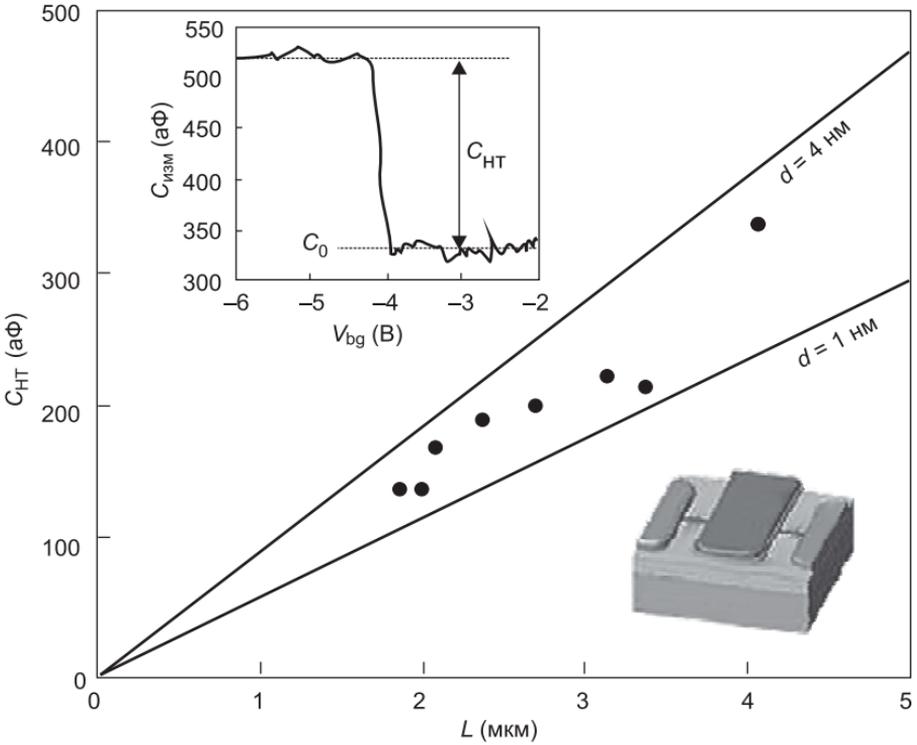


Рис. 85. Емкость C_{HT} восьми нанотрубок при постоянном значении потенциала V_{tg} верхнего электрода. Точками обозначена экспериментальная зависимость емкости от длины нанотрубки L ; линии соответствуют расчету емкости классического конденсатора в виде проводящей плоскости и цилиндрического провода длиной L и диаметром 1 или 4 нм, разделенных слоем SiO_x толщиной 10 нм. На вставке показана зависимость емкости $C_{\text{изм}}$ схемы от потенциала обратного затвора V_{bg} при фиксированном потенциале V_{tg} верхнего электрода [169]

кость C_0 устройства. Емкость самого конденсатора C_{HT} равна скачку измеренной емкости вблизи $V_{\text{bg}} = -4 \text{ В}$.

Итак, емкость классического проводника определяется только его геометрией, и для конденсатора, электродами которого являются цилиндрический провод и плоскость, классическая составляющая определяется длиной L провода, его диаметром d , расстоянием между электродами h и диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 3,9\epsilon_0$ среды (SiO_x):

$$C = \frac{2\pi\epsilon}{\ln(4h/d)} L.$$

Данные рис. 85, полученные для восьми конденсаторов, хорошо согласуются с этим уравнением.

Как видно из рис. 86, квантовый характер емкости нанотрубки отчетливо проявляется при варьировании потенциала V_{tg} верхнего затвора, с помощью которого управляют плотностью носителей в нанотрубке. Здесь зависимость емкости от V_{tg} приведена для трех значений V_{bg} : 0, +7 и -7 В. При нулевом значении V_{bg} контактные провода обладают высоким сопротивлением, нанотрубка отключена от схемы, а измеряется фоновая емкость, которая не зависит от V_{tg} и принимается за начало отсчета емкости. При потенциале V_{bg} , равном +7 и -7 В, с контактными проводами n - и p -типа емкость C_{HT} нанотрубки характеризуется выраженной зависимостью от V_{tg} — глубоким минимумом в центре вблизи значения $V_{tg} = -1,8$ В, отвечающим

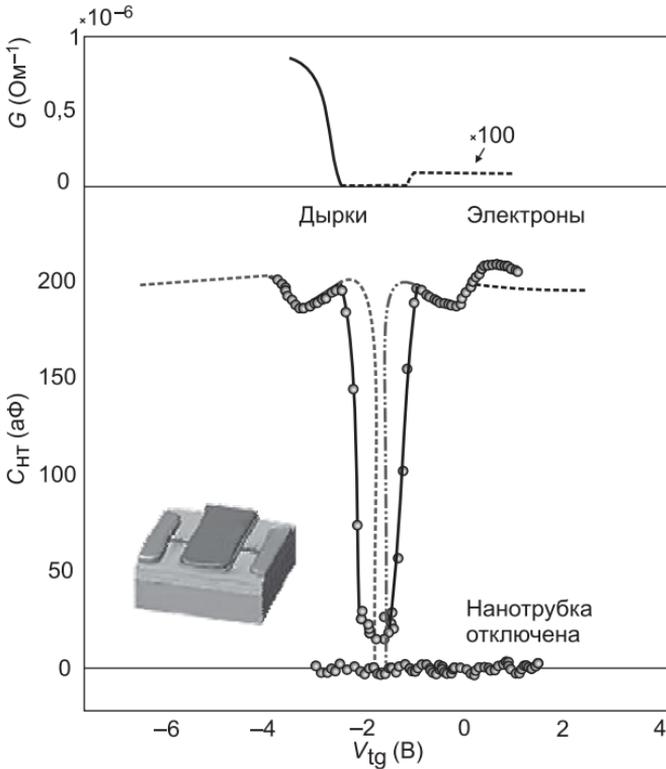


Рис. 86. Зависимость проводимости G (вверху) и емкости C_{HT} нанотрубки (внизу) от потенциала верхнего затвора V_{tg} , с помощью которого контролируется плотность состояний в конденсаторе на нанотрубке. Пунктиром нанесена теоретическая кривая [169]

запрещенной зоне нанотрубки, и симметричной структурой относительно минимума со стороны больших и меньших значений V_{tg} . За пределами щели емкость медленно убывает, а затем быстро возрастает, достигая максимума при $V_{tg} \approx +0,2$ и $-3,6$ В. Симметричный характер зависимости емкости C_{HT} от V_{tg} отражает симметрию теоретической плотности состояний полупроводниковых нанотрубок относительно уровня Ферми. Резкие подъемы и спады емкости отражают сингулярности Ван Хофа, сменяемые медленными спадами плотности состояний.

1.4.2.8. Метод конструктивного разрушения

Как мы видим, принципы построения и функционирования транзисторов на металлических и полупроводниковых нанотрубках различны. Казалось бы, отделить трубки, являющиеся чистыми проводниками, от трубок-полупроводников крайне непросто: для этого надо измерить их электрические свойства. Однако нашлось нетривиальное решение этой задачи — нужно всего лишь пропустить ток при достаточно большом напряжении через массив трубочек с разными свойствами [170]. Трубки-проводники при этом нагреваются и сгорают, грубо говоря, как обычные предохранители, а полупроводники, у которых сопротивление выше, остаются невредимыми. В этом и заключается суть метода конструктивного разрушения.

Вот как вкратце описывается этот процесс. Сначала сплюснутые жгуты из металлических и полупроводниковых трубок помещают на кремниевую подложку, покрытую слоем оксида

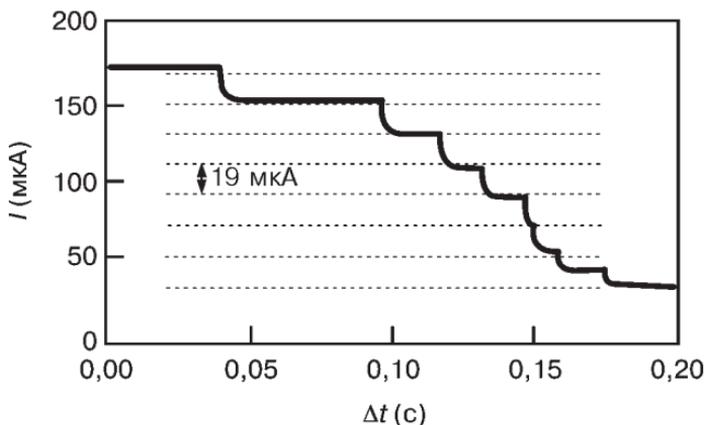


Рис. 87. Изменение тока, проходящего через многослойные нанотрубки при быстром окислении наружных углеродных оболочек [170]

кремния. Затем на подложку проектируется литографическая маска для формирования электродов поверх нанотрубок. Эти электроды работают как переключатели для включения и выключения тока. Используя кремниевую подложку как затвор, к ней прикладывают напряжение таким образом, чтобы практически до нуля понизить проводимость полупроводниковых нанотрубок. Металлические нанотрубки остаются незащищенными, так как их проводимость при обычных условиях от потенциала затвора практически не зависит. После этого прикладывается подходящее напряжение, разрушающее металлические нанотрубки. В результате остается плотный массив неповрежденных полупроводниковых нанотрубок.

Такой подход применим и к многослойным нанотрубкам, в которых электроды контактируют только с внешней оболочкой. Разные оболочки могут иметь различные электрические свойства из-за разностей в электронной структуре и механизмах переноса заряда в слоях. Разрушение многослойных нанотрубок осуществляют на воздухе при определенном уровне мощности быстрым окислением наружных углеродных оболочек. Во время разрушения текущий через нанотрубку ток изменяется скачками; эти шаги отражают разрушение очередной оболочки (рис. 87). Контролируя процесс последовательного удаления оболочек, можно отобрать трубки с желаемыми характеристиками внешней оболочки — металлической или полупроводниковой — или даже получить нанотрубки с необходимой шириной запрещенной зоны.

1.4.2.9. Плазменное травление

К описанному методу конструктивного разрушения металлических нанотрубок с помощью электрического тока примыкает метод разрушения металлических нанотрубок с помощью метановой плазмы. Для масштабирования электронных элементов в нанотрубках один катод и один электрод можно соединить большим числом нанотрубок, например, двумя сотнями нанотрубок, как это было сделано в работе [171]. В целях успешного функционирования такого устройства необходимо, чтобы все нанотрубки были полупроводниковыми, в противном случае произойдет короткое замыкание. Первоначально в этих схемах получают смешанные контакты между электродами, и некоторые нанотрубки оказываются полупроводниковыми, а другие металлическими.

Благоприятным фактором, однако, является то, что реакционная способность полупроводниковых и металлических нанотрубок заметно различается. Благодаря более высокой концентрации свободных электронов в металлических нанотрубках (в отличие от полупроводниковых) их поверхность химически более активна. Кроме того, при прочих равных условиях нанотрубки малого диаметра из-за возникающих в них напряжений химических связей менее стабильны, чем нанотрубки большого диаметра. Эти соображения были использованы для селективного газофазного разрушения выращенных на подложке металлических нанотрубок с помощью метановой плазмы при темпе-

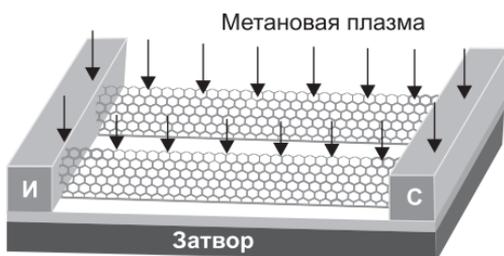


Рис. 88. Схема соединения электродов несколькими нанотрубками и обработки элемента метановой плазмой [171]

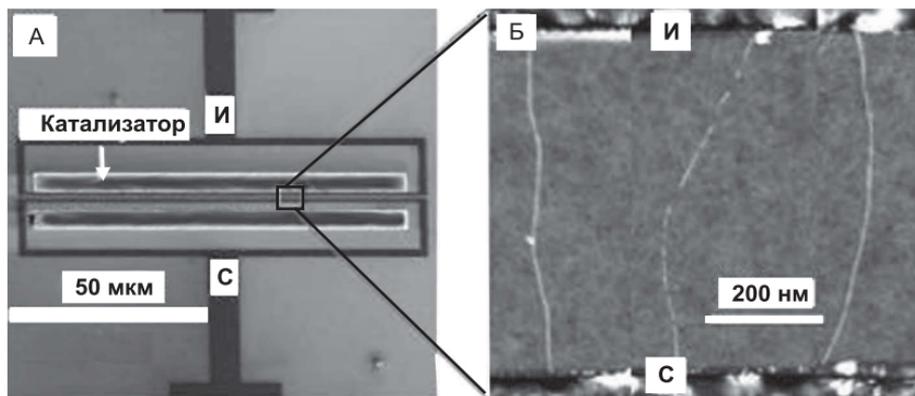


Рис. 89. (А) Полевой транзистор, в котором электроды соединены пятью полупроводниковыми одностенными нанотрубками; расстояние между электродами — около 700 нм. Большое число задействованных нанотрубок позволяет получать на таком транзисторе большие величины тока. (Б) Изображение небольшого участка этого транзистора, полученное методом атомно-силовой микроскопии; можно видеть три нанотрубки, из которых одна разрушена [171]

ратуре 400 °С с последующим отжигом при 600 °С в вакууме (рис. 88) [171].

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что обработка нанотрубок метановой плазмой и отжиг первоначально сопровождаются образованием групп C–CH₃, C–H и C–H₂, ковалентно связанных с поверхностью и концевыми участками трубок в результате реакции нанотрубок с ионами и нейтральными молекулами метана, с последующей их гидрокарбонизацией. Важно, что «выжившие» после такой обработки полупроводниковые нанотрубки свободны от этих дополнительных углеводородных радикалов.

На рис. 89. приведен внешний вид полевого транзистора с большим числом полупроводниковых одностенных нанотрубок между электродами, а также изображение небольшого участка транзистора, полученное методом атомно-силовой микроскопии.

Использование химически более активной водородной плазмы позволяет проводить селективное разрушение нанотрубок в зависимости от их диаметра, но не от электронной структуры [172].

1.4.2.10. Селективная адсорбция с упорядочением

Для разделения полупроводниковых и металлических нанотрубок и создания транзисторов можно использовать идею селективной адсорбции одностенных нанотрубок на химически модифицированной подложке, содержащих специальные функциональные группы [173]. Оказалось, что если на поверхности оксида кремния химическим путем нарастить силаны с концевыми аминогруппами или фенильными радикалами, то на такие подложки из раствора селективно осаждаются только полупроводниковые или только металлические нанотрубки (рис. 90).

Связывание нанотрубок с фенильными группами обусловлено межмолекулярным взаимодействием между π -системами, которое оказывается более сильным в случае металлических нанотрубок с более подвижными π -электронами. В случае аминогрупп и полупроводниковых нанотрубок более сильной оказывается донорно-акцепторная связь за счет делокализации неподеленных электронных пар азота на вакантные состояния зоны проводимости нанотрубки.

Благодаря регулярному расположению на подложке функциональных групп NH₂⁻ и C₆H₅⁻ нанотрубки удастся ориентировать преимущественно в одном направлении, например, от

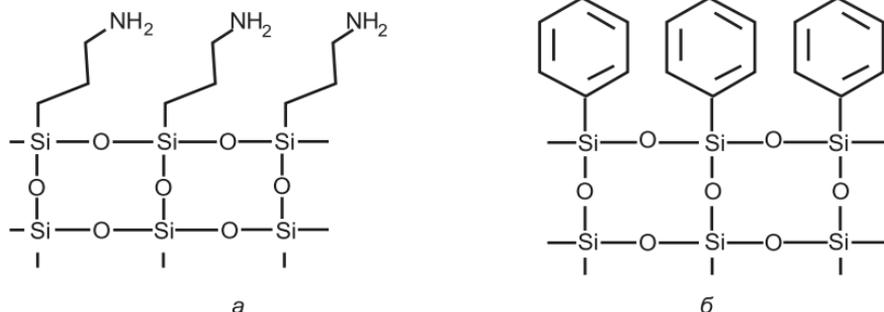


Рис. 90. На поверхность подложки из оксида кремния с концевыми аминогруппами (а) преимущественно осаждаются полупроводниковые одностенные нанотрубки, а при наличии концевых фенильных группировок (б) — металлические нанотрубки [173]

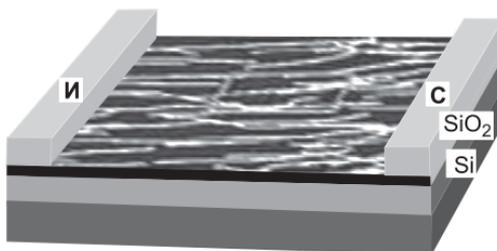


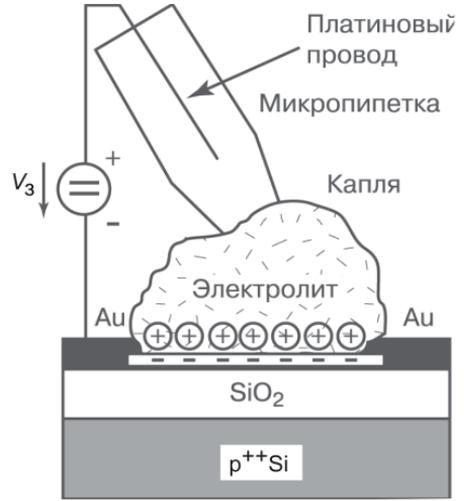
Рис. 91. Транзистор с монослойной пленкой из полупроводниковых нанотрубок [173]

одного электрода к другому (рис. 91), что способствует повышению плотности тока между электродами.

1.4.2.11. Транзистор с электрохимическим затвором

При контакте нанотрубки с электролитом обнаружен электрохимически индуцированный полевой эффект [174]. Исследование этого эффекта проведено с использованием ячейки, представленной на рис. 92, в которой затвором может служить как обычный для полевых транзисторов на нанотрубках слой сильно легированного кремния, так и электрохимическая ячейка, оснащенная микропипеткой с встроенным платиновым проводом и стеклянным капилляром. С помощью последнего в область нанотрубки наносили каплю электролита (LiClO_4 в концентрации 1–500 мкМ) размером не более 100 мкм. Была взята многостенная нанотрубка, на которых обычно наблюдается лишь слабый полевой эффект.

Рис. 92. Полевой транзистор с электролитом в качестве затвора



Если на электролит подается напряжение V_3 , на границе между электролитом и нанотрубкой образуется двойной слой, емкость C_3 которого может быть очень большой из-за малой толщины слоя. Использование ионов жидкости в качестве затвора примерно в 200 раз более эффективно по сравнению с кремнием (рис. 93): сопротивления при $V_3 = 0$ на рис. 93, *a* и *б* сравнимы, но производные dU_3/dR для этих случаев равны 2,5 и 510 В/Ом.

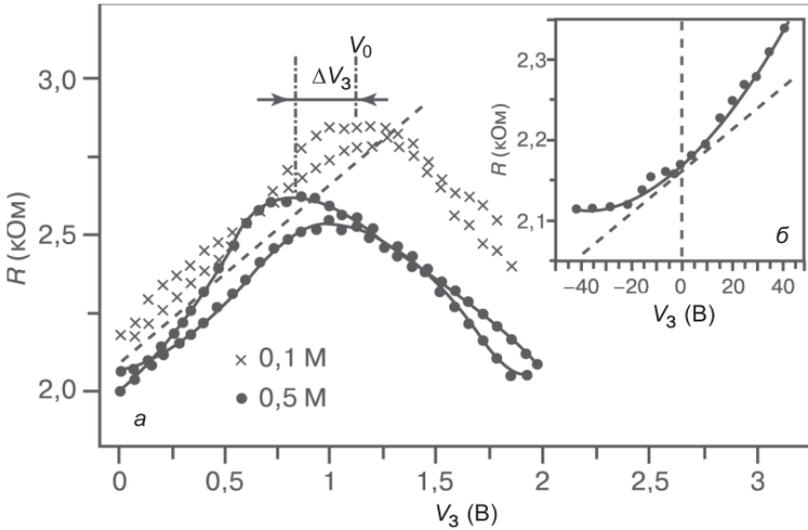


Рис. 93. Электрическое сопротивление R многослойной нанотрубки в зависимости от напряжения затвора V_3 для случаев, когда в качестве затвора используют ионы жидкости (*a*) и слой кремния (*б*)

С ростом V_3 относительно нуля сопротивление R транзистора возрастает, что указывает на дырочный характер проводимости. При использовании кремниевого затвора рост R продолжается вплоть до разрушения образца при $V_3 = 80$ В, а в случае электролита $R(V_3)$ достигает максимума вблизи $V_3 = 1$ В, после чего начинается спад сопротивления, свидетельствующий о смене дырочного типа проводимости на электронный. Отмечено, что такая электрохимическая ячейка с нанотрубкой представляет собой самый маленький по размеру сенсор для детектирования ионов в окружающей среде.

1.4.3. Интерференция Фабри–Перо

На одностенной нанотрубке наблюдали квантовую интерференцию электронных волн в резонансной полости, образованной двумя потенциальными барьерами на границе между нанотрубкой и электродами. Это — вариант электронного квантового интерферометра Фабри–Перо на нанотрубке [175].

Напомним, что обычный оптический интерферометр Фабри–Перо образуется двумя параллельно расположенными плоскими стеклянными или кварцевыми пластинами, покрытыми отражающим слоем. Плоская волна, падающая на интерферометр Фабри–Перо, после многократных отражений от его зеркал разбивается на последовательность вторичных плоских волн, отличающихся по амплитуде и сдвинутых по фазе. В результате интерференции образуется плоская волна того же направления, что и падающая, но с другой интенсивностью, которая зависит от разности фаз между двумя последовательными вторичными волнами, определяемой расстоянием между стеклами и длиной волны света.

Для обнаружения интерференции электронных волн методами химического осаждения из пара и электронно-лучевой литографии сконструированы молекулярные устройства в виде нанотрубки между двумя электродами (сплав Au/Cr), расположенными на кремниевой подложке с оксидным слоем толщиной 1 мкм (рис. 94).

С помощью электрических измерений были отобраны металлические нанотрубки с сопротивлением при комнатной температуре 15–7 кОм, приближающимся к нижнему теоретическому пределу 6,5 кОм для нанотрубки с идеальными контактами. Типичная зависимость проводимости от потенциала затвора V_3

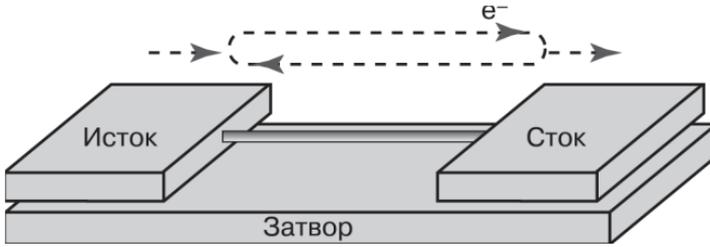


Рис. 94. Металлическая нанотрубка между двумя электродами и схема прохождения электронной волны с отражением от стенок [175]

при нулевом напряжении смещения ($V = 0$), полученная при температуре 4 К, приведена на рис. 95. Наблюдаются выраженные квазипериодические осцилляции проводимости относительно ее средней величины $3,2 e^2/h$ с амплитудой $0,1 e^2/h$, где $e^2/h = (25,8 \text{ кОм})^{-1}$. При изменении напряжения затвора уровень Ферми смещается, а также при этом меняет свое значение и отвечающее ему волновое число k электрона ($k = 2\pi/\lambda$, λ — длина волны). Осцилляции проводимости обусловлены вариациями k , подобно изменениям интенсивности света, выходящего из оптической полости интерферометра.

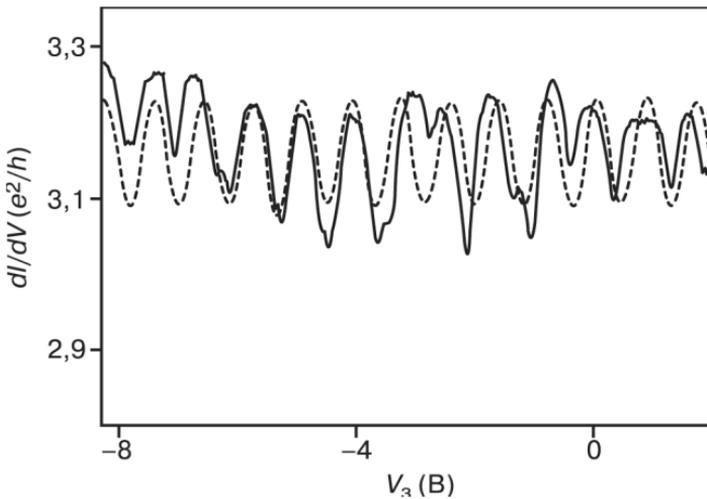


Рис. 95. Осцилляции проводимости металлической одностенной нанотрубки длиной 200 нм в зависимости от напряжения затвора V_g , обусловленные интерференцией электронных волн, отраженных на границах между нанотрубкой и электродами (пунктиром нанесена синусоида) [175]

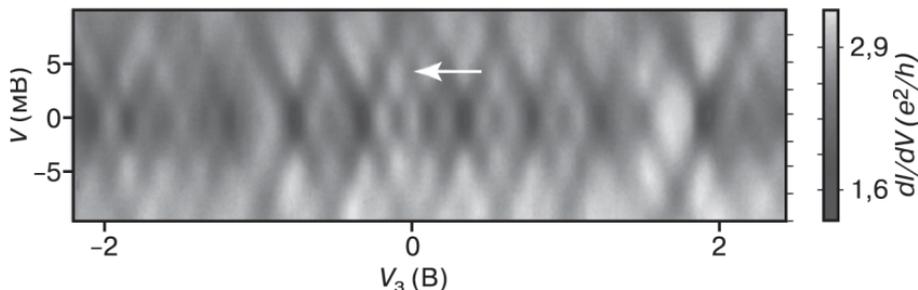


Рис. 96. Зависимость проводимости от напряжения смещения и напряжения затвора для нанотрубки длиной 530 нм (темные линии отвечают минимумам, а светлые — максимумам проводимости [175])

На рис. 96, где приведена зависимость проводимости и от напряжения затвора V_g , и от напряжения смещения V , интерференционная картина наблюдается еще более четко. Расстояние между соседними темными линиями по осям напряжений V и V_g возрастает обратно пропорционально длине нанотрубки. В точках максимума проводимость приближается к величине $4e^2/h$, отвечающей прохождению электрона без рассеяния внутри нанотрубки и без отражения от стенок. Такая картина не меняется при снижении температуры до 0,1 К.

1.4.4. Химические сенсоры

1.4.4.1. Сенсор на полевом транзисторе

Транзисторы на углеродных нанотрубках могут применяться в качестве сенсоров для контроля содержания химических веществ в окружающей среде [176, 177]. Эксперименты по детектированию газообразных аммиака (NH_3) и диоксида азота (NO_2) проводились с использованием одностенных нанотрубок толщиной около 18 нм с дырочной проводимостью. Установлено, что проводимость полупроводниковой нанотрубки при нулевом потенциале затвора V_g убывает в 100 раз после десятиминутного воздействия растворенного в аргоне аммиака в концентрации 0,1–1%, а ее проводимость при $V_g = +4$ В при таком же воздействии диоксида азота в концентрации 2–200 ppm возрастает в 1000 раз (рис. 97, 98). (Электрические свойства углеродной нанотрубки с металлической проводимостью при воздействии этих веществ менялись не более, чем на 30%.)

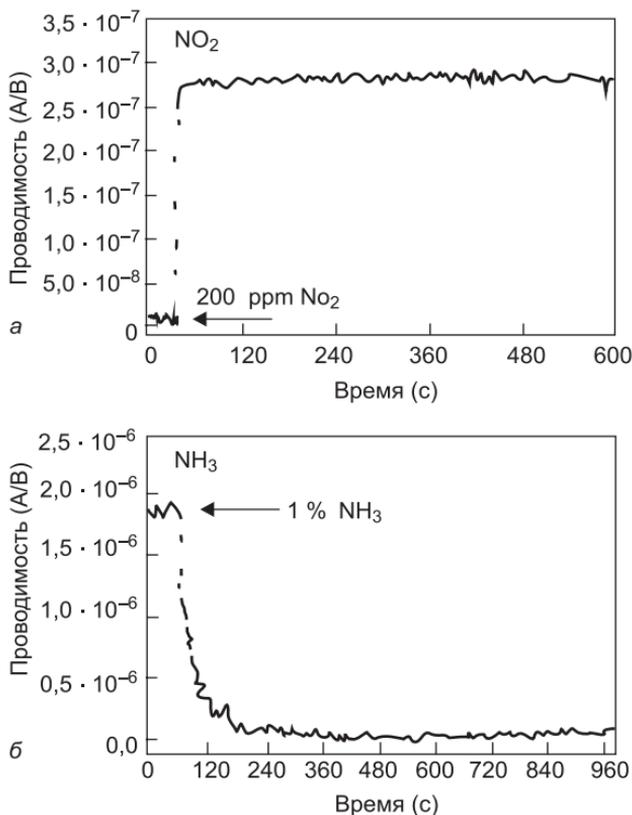


Рис. 97. Временные зависимости изменения проводимости полупроводниковой нанотрубки под действием диоксида азота (а) и аммиака (б) [176]. Стрелками на рисунках показан момент ввода вещества

Сенсор на полупроводниковой нанотрубке работает обратно: в течение 12 ч при комнатной температуре или 1 ч при 200°C в результате процессов десорбции NH_3 и NO_2 исходные электрические свойства транзистора восстанавливаются.

Квантовохимические расчеты, выполненные в приближении функционала локальной плотности, показали, что энергия связи диоксида азота с поверхностью нанотрубки равна $0,9$ эВ, и что диоксид азота, являясь сильным акцептором электронов, должен повышать концентрацию дырок в нанотрубке и, соответственно, ее проводимость. Согласно расчетам, аммиак не связывается с нанотрубкой, и его влияние на электрические свойства транзистора объясняется взаимодействием с отрицательно заряженными гидроксильными (OH^-) группами на поверх-

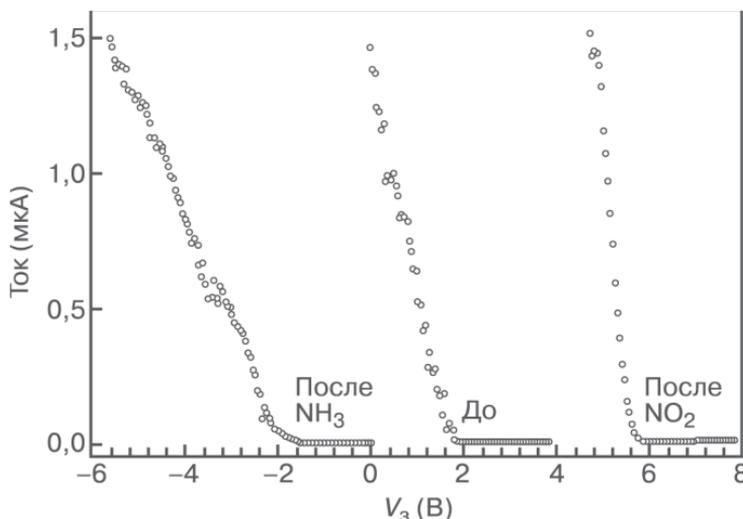


Рис. 98. Зависимость тока в транзисторе на полупроводниковой нанотрубке от потенциала затвора и воздействия газообразных химических веществ (в центре — характеристика исходного транзистора, слева — результат воздействия аммиака, справа — диоксида азота) [176]

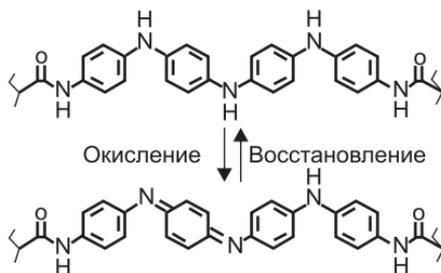
ности кварцевой подложки; нейтрализация отрицательно заряженных центров эквивалентна смещению потенциала затвора в положительную область, вызывающему уменьшение тока через нанотрубку.

1.4.4.2. pH-сенсор на одной молекуле

Углеродные нанотрубки можно использовать в качестве наноэлектродов для создания надежных контактов с отдельными молекулами — рабочими элементами молекулярных электронных устройств. Оборванные химические связи на концах нанотрубок обладают высокой реакционной способностью, и поэтому различные химические соединения могут взаимодействовать с нанотрубками с образованием прочных ковалентных связей. Более того, всего одну, но достаточно длинную молекулу удастся связать сразу с двумя нанотрубками. Такая молекула образует мостик между структурами, а сами нанотрубки можно использовать в качестве наноэлектродов для измерения электрических свойств полученного молекулярного мостика. Если для создания мостика взять молекулу, строение которой, а значит и ее электрические свойства чувстви-

тельны к окружающей среде, то получится сенсор, с помощью которого можно контролировать состояние среды или, напротив, переключать такой элемент, варьируя его окружение. Эти идеи использованы для реализации рН-сенсора на одной молекуле [178].

В качестве молекулы, чувствительной к кислотности среды, был взят олигоанилин, в котором возможно обратимое присоединение протона:



Для конструирования двух электродов была взята одностенная нанотрубка, почти вся, за исключением окна шириной менее 10 нм, покрытая защитным слоем полиметилметакрилата (ПММА). Для получения окна в защитной пленке использовалась электронно-лучевая литография. На том участке, где не было защитного слоя, с помощью кислородной плазмы нанотрубку разрезали на две половинки (рис. 99, а). При этом под действием кислорода на концах теперь уже двух нанотрубок формировались кислотные группы (рис. 99, б). Окончательно молекулярный мостик с прочными амидными связями между нанотрубками и олигоанилином получали с помощью стандартной химической реакции дегидрирования.

Для выявления зависимости тока через олигоанилиновый мостик, соединяющий две нанотрубки, от значения рН среды (рис. 100) систему попеременно погружали в растворы с кислотой и щелочной средой. Можно видеть, что протонирование (рН 3) и депротонирование (рН 11) мостика приводят к состояниям олигоанилина с высокой и низкой проводимостью, причем многократное чередование условий среды не приводит к разрушению прочных ковалентных связей между нанoeлектродами и мостиком. Молекулярная проводимость при переключении среды изменяется почти на порядок — от $5,2 \cdot 10^4$ до $5,0 \cdot 10^5 e^2/h$.

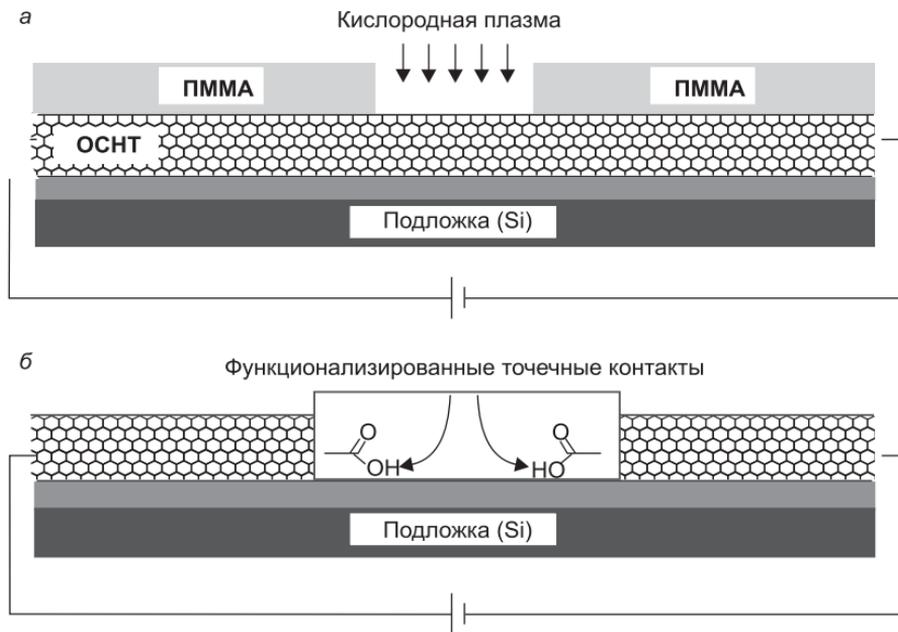


Рис. 99. Точная резка нанотрубки с помощью кислородной плазмы (а) позволяет сконструировать две нанотрубки с кислотными группами, расположенными на расстоянии 2 нм друг от друга (б) [178]

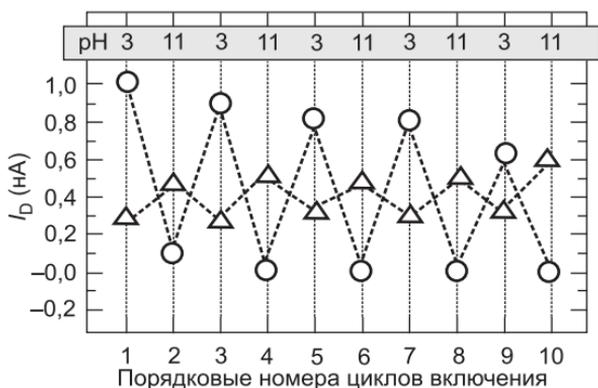


Рис. 100. Зависимость силы тока I_D через олигоанилиновый мостик, соединяющий две нанотрубки, от значения pH среды (кружки). Треугольники соответствуют аналогичному устройству с другим, менее чувствительным мостиком [178]

1.4.5. Электронные логические элементы на нанотрубках

1.4.5.1. Простейшие логические схемы

Сердцем современных компьютеризованных электронных систем являются транзисторные переключатели, работающие в режиме включено/выключено (ВКЛ/ВЫКЛ), а работа схем описывается законами логики и арифметики. Даже в тех случаях, когда входы и выходы являются аналоговыми, например при записи и воспроизведении звука, обработка сигнала бывает цифровой, в которой используются и аналого-цифровое, и цифро-аналоговое преобразования для перевода величины напряжения в число и обратно, и тем самым достигается более высокое качество записи и воспроизведения.

Для электронной реализации идеально подходит система счисления с основанием 2. Состояния «выключено» и «включено» соответствуют нулям и единицам двоичных чисел.

Напряжения, прикладываемые к входам элементов, принимают значения ВКЛ или ВЫКЛ (точнее, высокое или низкое напряжение), что соответствует логической 1 (ИСТИНА) и 0 (ЛОЖЬ). Три основные логические функции имеют следующие названия: ИЛИ, И, НЕ. Таблицы истинности поясняют смысл этих функций.

Таблицы истинности для логического отрицания, сложения и умножения

НЕ ($Y = \bar{A}$)		ИЛИ ($Y = A + B$)			И ($Y = AB$)		
вход	выход	вход		выход	вход		выход
A	Y	A	B	Y	A	B	Y
0	1	0	0	0	0	0	0
1	0	1	0	1	1	0	0
		0	1	1	0	1	0
		1	1	1	1	1	1

(Состояние на выходе удобно выражать формулами булевой алгебры; надчеркивание означает обратное значение переменной: $1 = 0$ и $0 = 1$.) Эти три функции — все, что применяется при построении цифровых схем и компьютеров. Процессоры представляют собой, в сущности, сложные, разветвленные комбинации этих трех типов логических схем.

1.4.5.2. Инвертор на нанотрубке

Подобно тому, как на одном кристалле (чипе) можно разместить много транзисторов, на основе одной нанотрубки можно получить сложный электронный прибор, состоящий из нескольких элементарных электронных устройств, если разные участки нанотрубки обладают, например, разными электрическими свойствами и находятся в контакте с разными электродами (рис. 101).

Инвертор напряжения был первой реализацией электронного устройства на одной нанотрубке, включающего один полевой транзистор p -типа и один полевой транзистор n -типа (рис. 102) [179]. В инверторе напряжения при подаче на вход положительного или отрицательного потенциала $V_{вх}$ на выходе должен сниматься потенциал $V_{вых}$ противоположного знака. Таким образом, если принять, например, положительное значение потенциала за логическую единицу, а отрицательное за логический ноль, инвертор напряжения будет реализацией логического затвора НЕ.

Инвертор напряжения на нанотрубке стал первым примером логической вычислительной схемы, состоящей всего из одной молекулы, так как вся логическая функция инвертора закодирована по длине одной углеродной нанотрубки.

Для построения инвертора напряжения была взята полупроводниковая нанотрубка диаметром 1,4 нм и шириной запре-

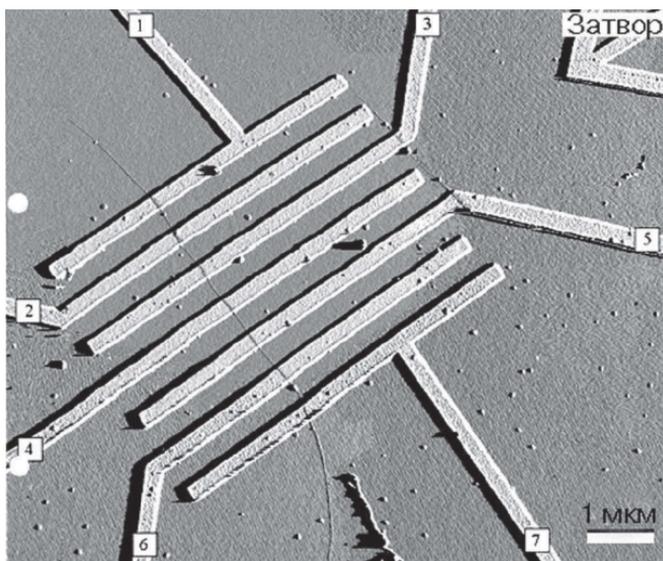


Рис. 101. Нанотрубка в контакте с семью электродами [179 (a)]

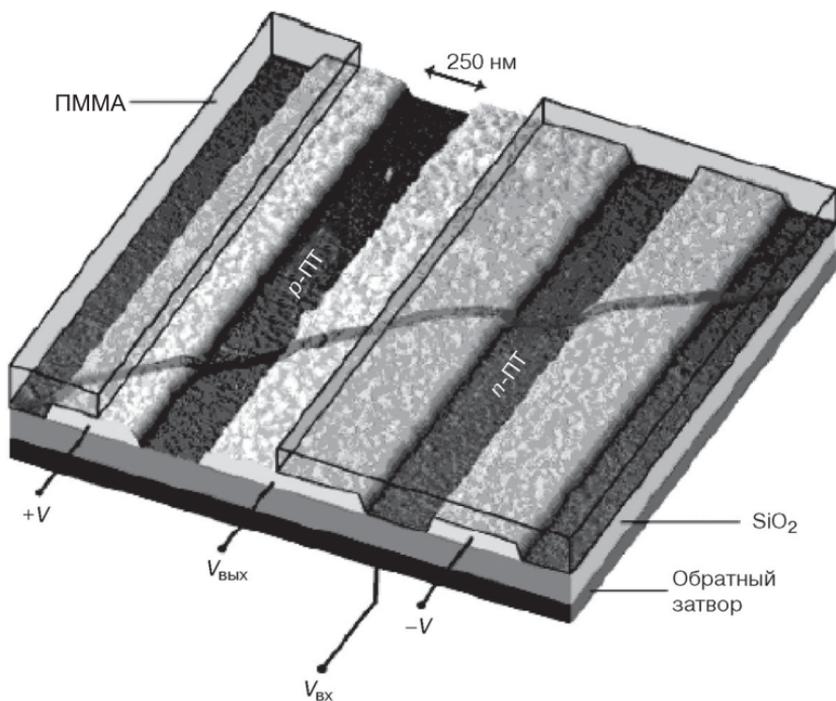


Рис. 102. Инвертор напряжения на нанотрубке. Нанотрубка лежит на трех электродах; слева полевой транзистор (ПТ) *p*-типа, справа *n*-типа [179 (6)]

щенной зоны 0,6 эВ. Нанотрубка располагается на непроводящей кремниевой подложке, покрытой тонким слоем оксида кремния, в контакте с тремя изготовленными из золота электродами. Инвертор напряжения состоит из двух типов транзисторов с различными электронными свойствами — с электронной проводимостью и дырочной проводимостью.

Напомним, что при использовании кварцевой подложки транзисторы на углеродных нанотрубках обычно обладают дырочным типом проводимости, но при внедрении атомов калия, например под действием его паров, характер проводимости нанотрубки можно сменить на электронный (103, *a*). Если добавлять калий только на одну половину исходной нанотрубки *p*-типа, предварительно закрыв вторую половину нанотрубки пленкой ПММА, то неизменная половина нанотрубки по-прежнему будет обладать проводимостью *p*-, а легированная — проводимостью *n*-типа (см. рис. 102).

Изменить тип проводимости можно и отжигом в вакууме при 700 °С в течение 10 мин (рис. 103, б). При этом подложка

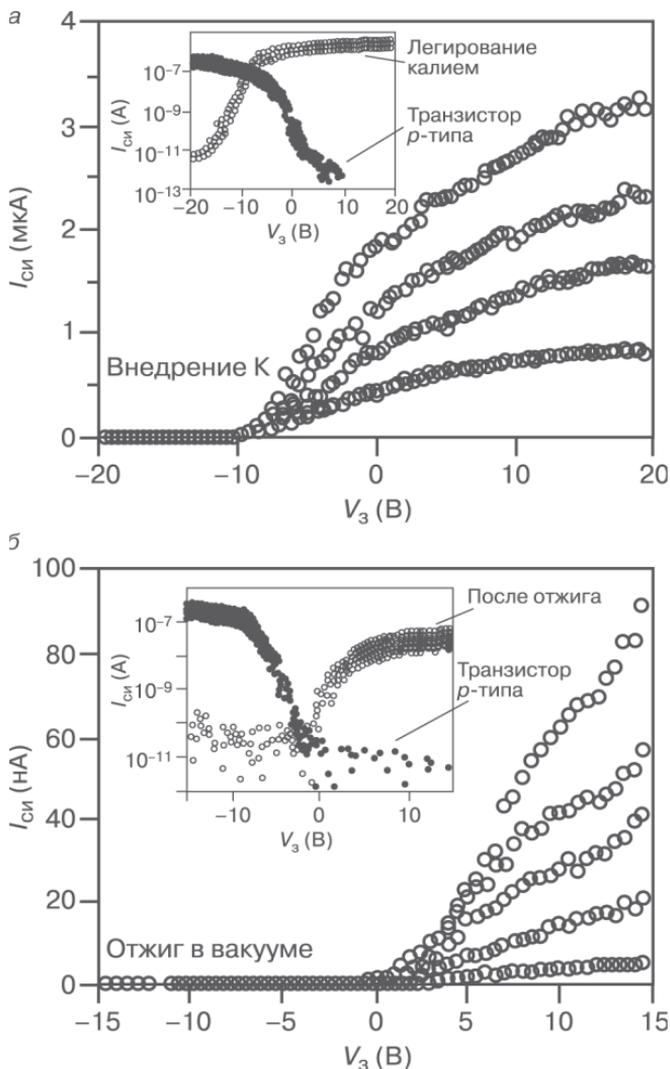


Рис. 103. Зависимости тока от напряжения затвора для электронных транзисторов, полученных внедрением калия (а) и отжигом в вакууме (б). Представлены результаты для различных значений напряжения смещения: начиная с 0,3 В с шагом 0,2 В для легирования калием и с 0,2 В с шагом 0,2 В для отжига. На вставках в логарифмической шкале приведены вольтамперные характеристики исходных транзисторов с дырочной проводимостью [179]

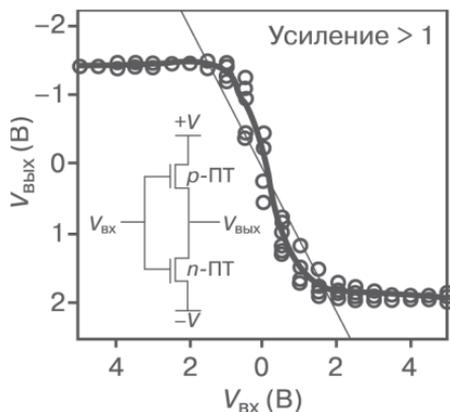


Рис. 104. Соотношение между напряжением на входе и напряжением на выходе для инвертора напряжения на нанотрубке, полученного реакцией с калием, и схема инвертора на двух полевых транзисторах [179]

теряет некоторое количество кислорода, судя по тому, что под действием кислорода воздуха восстанавливается исходный дырочный тип проводимости транзистора.

В приведенной на рис. 102 схеме инверторе потенциал $V_{\text{ВХ}}$ подается на внешний затвор, а $V_{\text{ВЫХ}}$ снимается со среднего электрода. Левый и правый электроды используются для подачи напряжения смещения V . Положительные значения V_3 благоприятствуют прохождению тока через нанотрубку n -типа (благодаря росту в ней концентрации свободных электронов) и подавляют ток в нанотрубке p -типа (вследствие уменьшения в ней концентрации свободных дырок). Действие отрицательного напряжения V_3 в точности противоположно.

Для инвертора полученная зависимость $V_{\text{ВЫХ}}$ от $V_{\text{ВХ}}$ (вместе с принципиальной схемой такого прибора) приведена на рис. 104. При напряжении смещения до ± 1 В напряжение на выходе по модулю больше, чем на входе, т. е. коэффициент усиления для полученного инвертора больше единицы — важное условие для возможности создания более сложных логических схем.

Конечно, такой подход позволяет создавать транзисторы с разным типом проводимости и на различных нанотрубках, а затем связывать их в единый электронный прибор (рис. 105).

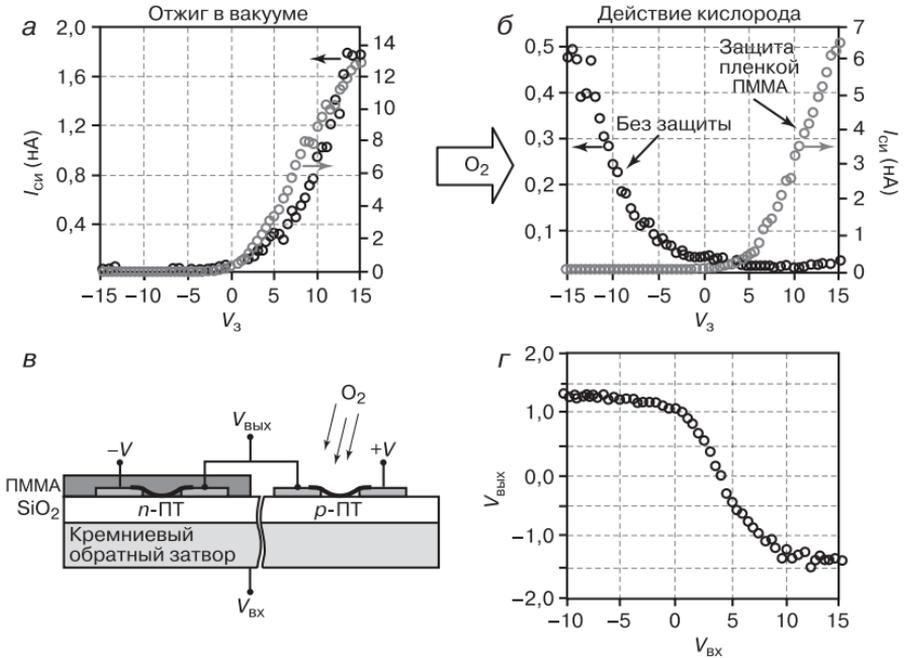


Рис. 105. Схема получения инвертора с помощью двух полевых транзисторов. Первоначально оба транзистора обладают дырочной проводимостью. После отжига в вакууме в обоих транзисторах основным типом носителей становятся электроны (а). Один транзистор покрывают защитной пленкой (ПММА), и под действием кислорода (10^{-3} Торр, 3 мин) незащищенный транзистор снова становится дырочным (б). Схема соединения транзисторов (в) и вольтамперная характеристика инвертора (г) [179]

1.4.5.3. Чипы с логическими элементами

Для конструирования функциональных электронных схем на полевых транзисторах на нанотрубках нужно добиваться как можно большего числа размещения элементарных электронных устройств на одной подложке и контроля электрических свойств отдельных полупроводниковых устройств. Существенный шаг в направлении интегрирования полупроводниковых устройств на нанотрубках был сделан при создании чипа с использованием алюминиевого затвора с оксидной пленкой в качестве изолятора (рис. 106–108) [180].

На первом этапе конструирования таких чипов на подложку оксида кремния методами электронно-лучевой литографии

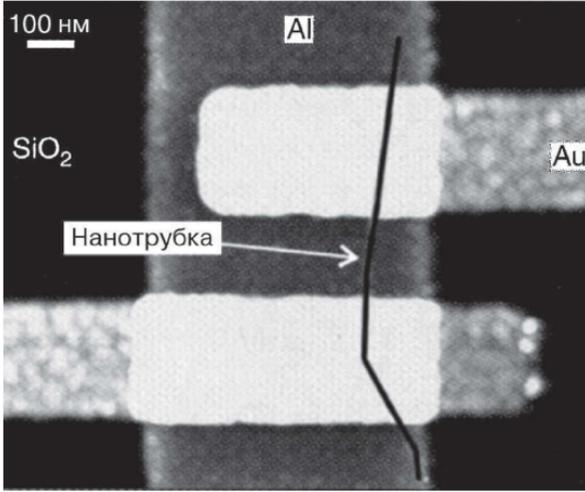


Рис. 106. Чип с полевыми транзисторами. Полученный с помощью атомно-силовой микроскопии вид сверху на один транзистор [180]

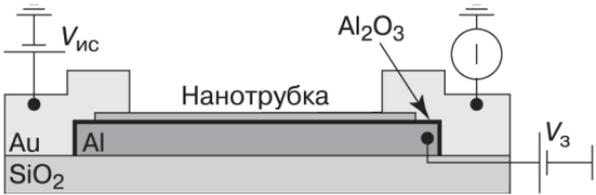


Рис. 107. Вид сбоку на чип с полевыми транзисторами: полупроводниковая нанотрубка находится в контакте с двумя золотыми электродами; алюминиевый провод с оксидной пленкой служит в качестве затвора [180]

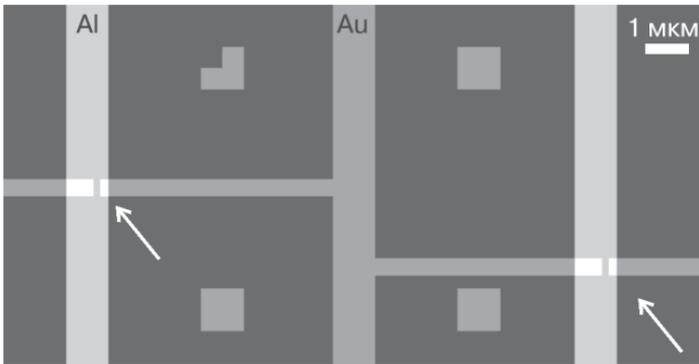


Рис. 108. Вид сверху на чип с двумя нанотрубочными транзисторами, связанными золотыми проводами; положение транзисторов показано стрелками; видны также метки, используемые для локализации положения на чипе [180]

наносили алюминиевый провод, служащий в качестве затвора. Под действием воздуха этот провод покрывается оксидной пленкой толщиной в несколько нанометров, которая служит в качестве изолятора. Затем на эти пластины из суспензии в дихлорэтане осаждали одностенные нанотрубки, полученные методом лазерной абляции. С помощью атомно-силового микроскопа отбирали нанотрубки толщиной около 1 нм и располагали поверх затворов. Наконец, изготавливали контактные электроды и провода соединения с помощью электронно-лучевой литографии с осаждением золота из пара непосредственно на нанотрубки без адгезионного слоя.

На рис. 109 приведена измеренная при комнатной температуре зависимость тока через один такой транзистор от напряжения затвора V_3 . В области отрицательных напряжений с изменением V_3 от $-3,5$ до $-0,5$ В ток падает в 10^5 раз. В диапазоне от $-0,5$ до $1,5$ В ток уже практически не идет, а при дальнейшем повышении V_3 быстро возрастает. Эти результаты свидетельствуют о смещении уровня Ферми нанотрубки первоначально из валентной зоны в запрещенную зону, а затем в зону проводимости. Таким образом, благодаря наличию тонкого нанометрового изолирующего слоя между затвором и нанотрубкой в такой системе удается менять дырочную проводимость транзистора

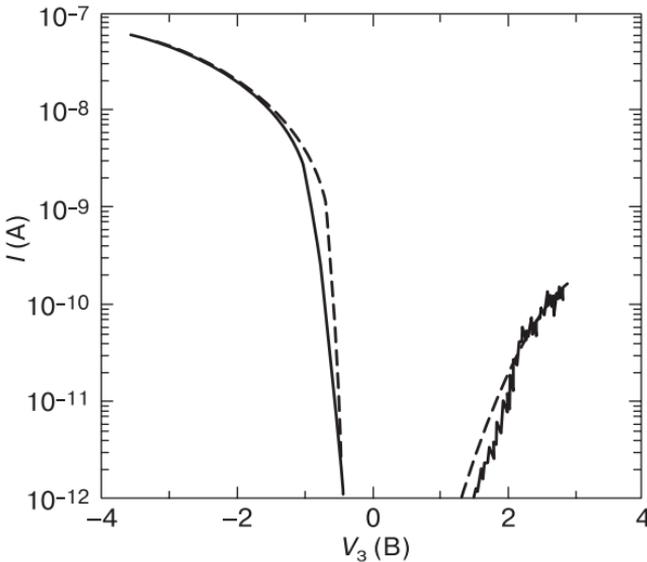


Рис. 109. Вольтамперная характеристика транзистора с алюминиевым затвором и изолирующим слоем из оксида алюминия [180]

на электронную. (Транзистор, в котором при определенных условиях возможен и электронный, и дырочный тип проводимости, называют амбиполярным.) При $V_3 = -1,3$ В максимальный рабочий ток транзистора равен 100 нА, а сопротивление — 26 МОм.

Чтобы реализовать инвертор на основе этого транзистора, оказалось достаточно включить резистор с величиной сопротивления 100 МОм в цепь напряжения смещения (рис. 110, а). Напряжения $-1,5$ и 0 В отвечают логическим 1 и 0. При $V_{\text{вх}} = -1,5$ В сопротивление нанотрубки меньше сопротивления резистора, поэтому $V_{\text{вых}} = 0$ В. И наоборот, при $V_{\text{вх}} = 0$ В сопротивление нанотрубки очень велико и $V_{\text{вых}} = -1,5$ В.

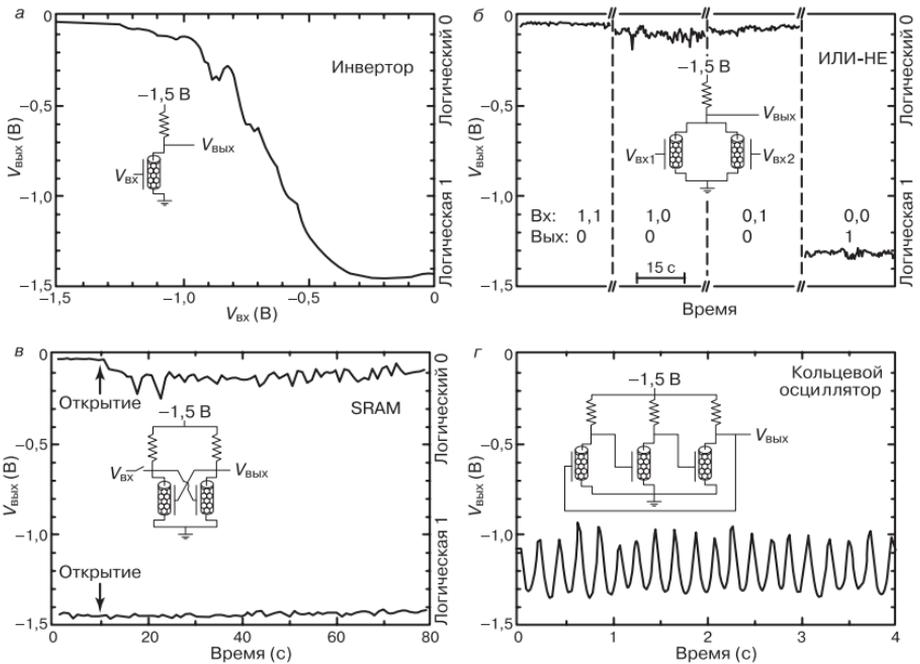


Рис. 110. Электрические характеристики одно-, двух- и трехтранзисторных устройств на нанотрубках. Зависимость напряжения на выходе $V_{\text{вых}}$ от напряжения на входе $V_{\text{вх}}$ для инвертора (а). Зависимость напряжения на выходе $V_{\text{вых}}$ от значений возможных состояний на входе (0, 0), (0, 1), (1, 0) и (1, 1) в логическом элементе ИЛИ-НЕ (б). В триггере возможны два стабильных состояния, отвечающие прохождению тока только по правой или только по левой нанотрубке (в). Зависимость напряжения на выходе от времени в кольцевом осцилляторе и схема осциллятора, построенного на трех полевых транзисторах с полупроводниковыми нанотрубками (г) [180]

На рис. 110, б приведен пример двухтранзисторного устройства с двумя входами $V_{\text{вх}1}$ и $V_{\text{вх}2}$, которое получается заменой единственного инвертора на два параллельно соединенных. Когда один или оба транзистора находятся в состоянии логической единицы, по крайней мере одна нанотрубка находится в состоянии высокой проводимости и $V_{\text{вых}} = 0$ В (логический ноль). На выходе будет логическая единица, если ни одна нанотрубка не проводит. Итак, для этого логического элемента $Y(0, 0) = 1$, $Y(1, 0) = 0$, $Y(0, 1) = 0$, $Y(1, 1) = 0$. Если теперь сравнить этот результат с таблицей для логического сложения, нетрудно видеть, что электронная схема на рис. 110, б отвечает логической функции $Y = A + B$, т. е. логическое сложение с последующим отрицанием. В литературе для нее используется обозначение OR-NOT (ИЛИ-НЕ) или, более коротко, NOR. (Элемент ИЛИ-НЕ и элемент НЕ можно соединить вместе для создания элемента ИЛИ.)

Рассмотрим еще одну схему, построенную из двух инверторов (рис. 110, в). Здесь выход одного инвертора соединен с входом другого инвертора. В результате получается простейший триггер, который в цифровых схемах называется также опрокидывающейся схемой (flip-flop) и является ячейкой памяти оперативного запоминающего устройства (static random access memory, SRAM) в компьютерах. В такой цепи возможны два стабильных состояния: (1, 0) и (0, 1), отвечающие прохождению тока только по правой или только по левой нанотрубке. Эта пара состояний может использоваться для кодировки логическим 1 и 0.

Если на вход и, соответственно, на затвор правого транзистора подать напряжение $V_{\text{вх}} = 0$ В, ток по правой нанотрубке не пойдет. При этом напряжение на левом затворе будет равно $-1,5$ В и ток будет протекать именно там. Разомкнув выключатель при $V_{\text{вх}}$, мы увидим, что система останется в состоянии (1, 0) с непроводящей правой нанотрубкой, проводящей левой нанотрубкой и напряжением $V_{\text{вых}} = -1,5$ В неограниченно долго (70 с на рис. 110, в). Если теперь на затвор правого транзистора хотя бы на короткое время подать напряжение $V_{\text{вх}} = -1,5$ В, сопротивление правой нанотрубки упадет, напряжение на левом затворе возрастет до 0 В, что соответствует состоянию (0, 1) с $V_{\text{вых}} = 0$. Таким образом, после подачи на вход короткого сигнала в виде $V_{\text{вх}}$, равного 0 или $-1,5$ В, триггер «запомнит» последнюю величину $V_{\text{вх}}$, и по величине напряжения $V_{\text{вых}}$ можно будет считать записанную информацию.

При соединении трех инверторов в соответствии со схемой, приведенной на рис. 110, *з*, получен кольцевой осциллятор. В нем выход каждого инвертора является входом следующего. Возвращение сигнала третьего инвертора на вход первого вызывает неустойчивое состояние каждого инвертора. В результате система преобразует постоянное напряжение $V_{\text{вх}}$ на входе в переменное напряжение $V_{\text{вых}}$ на выходе. Если используются два резистора с величиной сопротивления 100 МОм и один резистор величиной 1 ГОм, частота осцилляций напряжения составляет 5 Гц.

На рис. 111 изображен чип размером $4 \times 4 \text{ мм}^2$, на котором размещено около сотни полевых транзисторов на нанотрубках — как с электронным, так и дырочным типом проводимости, что



Рис. 111. Схема полевого транзистора с вольфрамовым затвором, расположенным под подложкой из SiO_2 ; исток И и сток С изготовлены из молибдена (*а*). Вид сверху на чип с рядами транзисторов (на вставке показан один транзистор с десятикратным увеличением) (*б*) [181]

очень важно для построения комплементарных схем, включающих электронные устройства с обоими типами проводимости [181, 182]. Массив из одностенных нанотрубок получен каталитическим методом химического осаждения из пара при низком давлении (технология LPCVD) на чипе из оксида кремния, на котором фотолитографически определялись места роста нанотрубок. При этом еще до синтеза нанотрубок под слой SiO_2 внедряли тонкую вольфрамовую пленку, которая использовалась в качестве затвора. Роль двух других электродов исполняли молибденовые нанопровода.

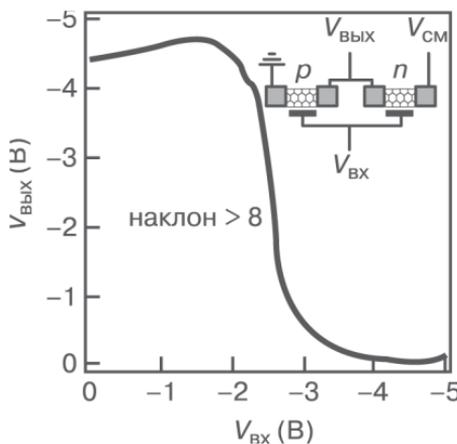
Электрические измерения свидетельствуют о том, что хороший контакт между нанотрубками и электродами истока и стока наблюдается примерно у половины нанотрубок. Из них по данным атомно-силовой микроскопии три четверти нанотрубок — это одностенные полупроводниковые нанотрубки. Измерения вольтамперных характеристик транзисторов показали, что эти устройства обладают дырочным типом проводимости в обычных условиях.

Логические устройства получали простым соединением полевых транзисторов на чипе и подсоединением чипа к внешнему источнику. Для смены типа проводимости с дырочного на электронный в некоторых транзисторах на их электроды в течение 5 мин в условиях вакуума (10^{-6} Торр) подавали высокое напряжение: на затвор — -40 В, а в цепь исток-сток — 20 В. Выход p - n -конверсии при этом составлял около 50% , а ее механизм связывают с десорбцией молекулярного кислорода из-за простого нагрева транзисторов. (Некоторые транзисторы после такого воздействия практически переставали проводить ток.)

Соединением двух транзисторов — одного p - и одного n -типа — получен инвертор (рис. 112) с хорошим откликом $V_{\text{ВЫХ}}$ при входном напряжении $V_{\text{ВХ}}$ от -2 до -3 В (с углом наклона более 8) и коэффициентом усиления около 4 . При объединении от двух до трех таких инверторов на одном чипе получены комплементарные логические элементы ИЛИ-НЕ, ИЛИ, И-НЕ, И (рис. 113). Для функционирования элементов ИЛИ-НЕ, ИЛИ, И требуется рабочее напряжение $V_{\text{см}} = -1,5$ В, а для И-НЕ $V_{\text{см}} = -2,0$ В; напряжения А и В для логических 1 и 0 равны -4 В и 0 В.

Характеристики полевых транзисторов и логических устройств на нанотрубках удается повысить заменой традиционного изолирующего слоя из оксида кремния, разделяющего

Рис. 112. Схема соединения в инверторе и взаимосвязь между напряжением на входе и выходе. Напряжение смещения $V_{см} = -5$ В [181]



нанотрубку и затвор, на слой оксида циркония [182]. Оксид кремния — соединение с относительно низким значением диэлектрической проницаемости $k = 3,9$, а для оксида циркония $k = 25$. Использование слоя с большой диэлектрической проницаемостью позволяет повысить квантовую емкость нанотрубки без нежелательных эффектов просачивания носителей в изолирующем слое. Схема такого транзистора с пленкой оксида циркония толщиной 8 нм, выращенной поверх нанотрубки, показана на рис. 114. На этой пленке методами электронно-лучевой литографии создавали управляющий электрод в виде титанового слоя с золотым покрытием.

Применение тонкого слоя ZrO_2 с расположенным на нем затвором резко повышает крутизну тока через транзистор от потенциала затвора (рис. 115).

Отжигом в атмосфере водорода удается превратить исходный полевой транзистор с дырочным типом проводимости в электронный транзистор с близкими электрическими характеристиками, что связывают с удалением кислородной примеси с металлических электродов исток-сток, которое приводит к уменьшению барьеров для прохождения электронов в канал транзистора. Возможность получения полевых транзисторов p - и n -типа позволяет конструировать комплементарные электронные устройства, которые обладают преимуществом по сравнению с униполярными — основанными на комбинировании транзисторов только с одним типом проводимости; они потребляют меньше энергии и могут работать при более низких напряжениях.

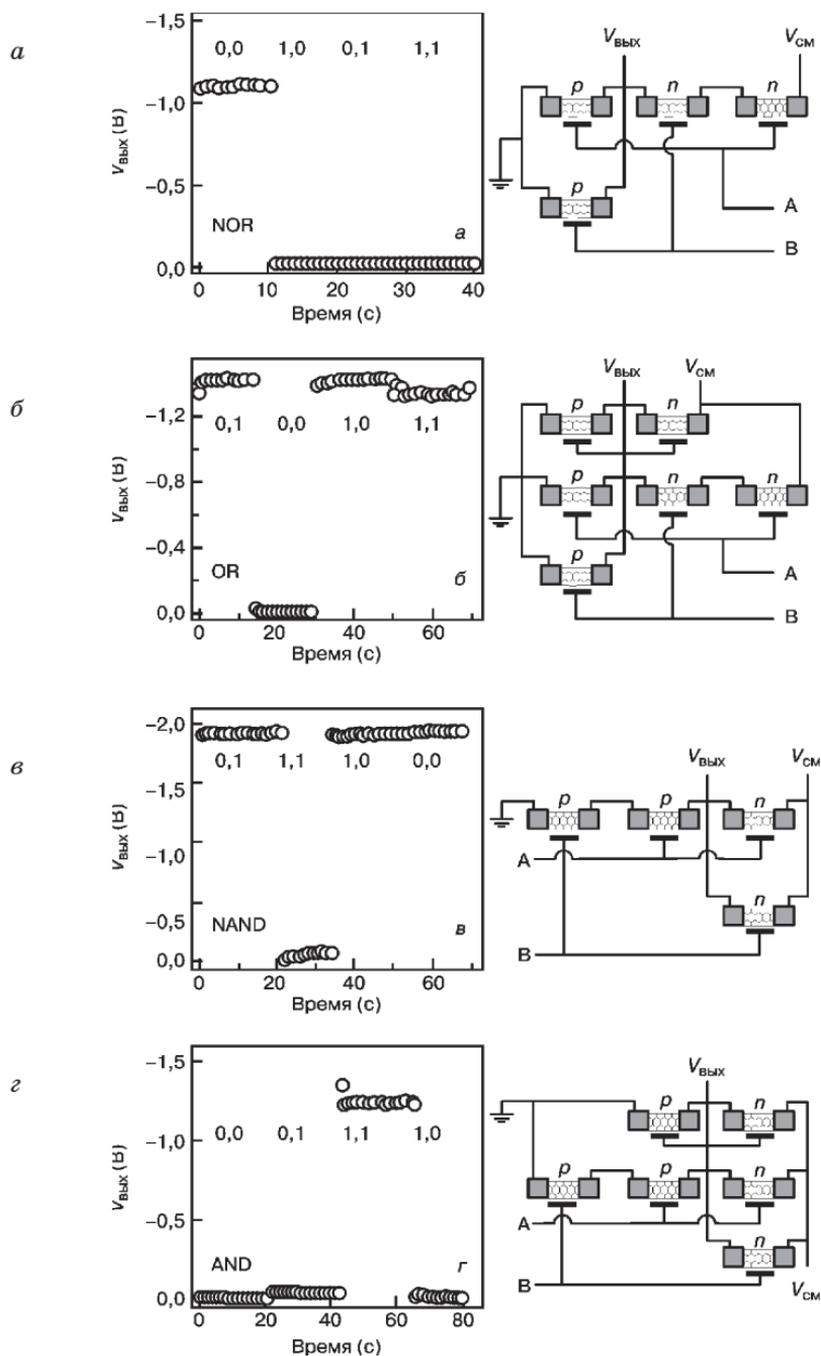


Рис. 113. Комплементарные логические элементы ИЛИ-НЕ (а), ИЛИ (б), И-НЕ (в), И (г) [181]

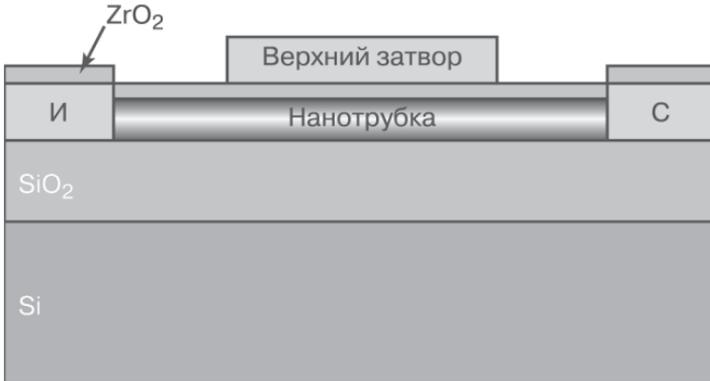


Рис. 114. Интегрирование слоя ZrO_2 с большой диэлектрической проницаемостью в полевом транзисторе на нанотрубке [182]

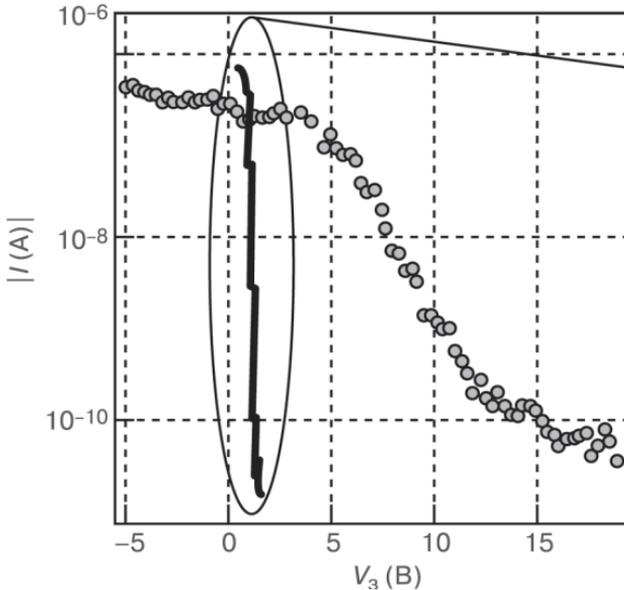


Рис. 115. Зависимость тока через нанотрубку от потенциала затвора при использовании в качестве затвора легированного кремния, отделенного от нанотрубки слоем SiO_2 , и металлической пленки, отделенной слоем ZrO_2 (кружки и сплошная линия соответственно) при напряжении смещения 0,1 В [182]

Инвертор на транзисторах p - и n -типа характеризуется высоким коэффициентом усиления напряжения — порядка 60: в области инвертирования вариации входного напряжения $\Delta V_{\text{ВХ}} = 0,01$ В вызывают изменение напряжения $\Delta V_{\text{ВЫХ}} = 0,6$ В (рис. 116). Наконец, на основе одной нанотрубки удастся создать логический элемент ИЛИ. Для этого потребовалось разместить на ZrO_2 не один, а два управляющих электрода и добавить сопротивление величиной 1 МОм, как это показано на рис. 116.

Операция ИЛИ здесь обусловлена тем, что низкое выходное напряжение $V_{\text{ВЫХ}}$ возможно лишь при низком значении напряжения обоих затворов А и В, когда транзистор закрыт, а если хотя бы на один управляющий электрод А или В подается высокое напряжение, ток через транзистор не идет, и будет наблюдаться большое напряжение $V_{\text{ВЫХ}}$.

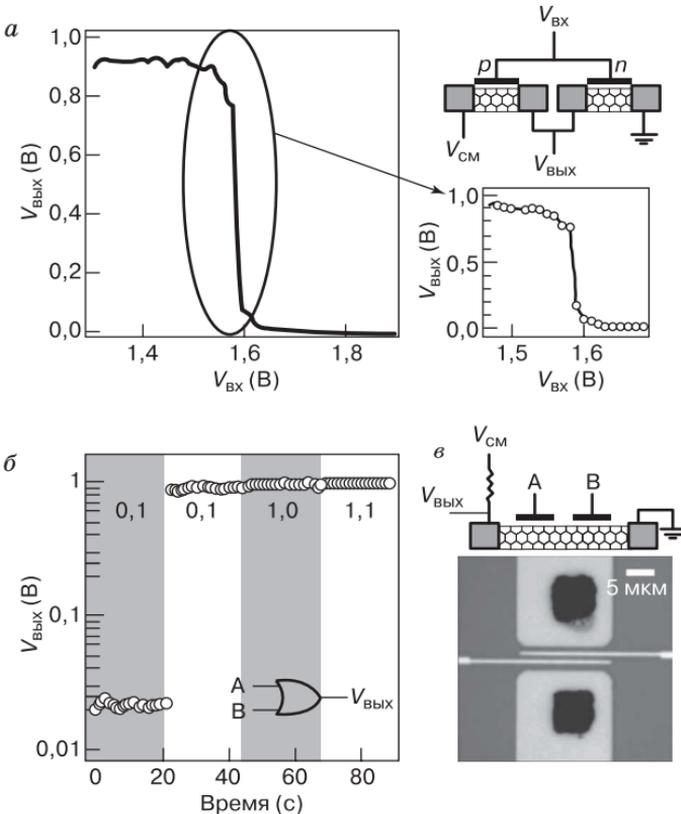


Рис. 116. Инвертор (а) и элемент ИЛИ (б, в) [182]

1.4.6. Светодиод

Удалось получить светящиеся углеродные нанотрубки [183]. Так как нанотрубка в 50 тысяч раз тоньше человеческого волоса, можно сказать, что это самое миниатюрное твердотельное светоизлучающее устройство. Наиболее перспективной сферой применения таких нанотрубок является оптоэлектроника, в частности, системы передачи данных по волоконно-оптическим сетям. В основе устройства — амбиполярный транзистор на полупроводниковой одностенной нанотрубке (рис. 117).

Для создания транзистора была взята нанотрубка толщиной 1,4 нм. Нанотрубку размещали на кремниевой подложке с поверхностным 150-нанометровым слоем диоксида кремния толщиной. В качестве электродов использовали титановые провода толщиной 50 нм, которые получали осаждением из пара. Для достижения хорошего контакта между нанотрубкой и электродами устройство отжигали в атмосфере аргона при температуре 850 °С, что приводило к образованию карбида титана в области соединения. Устройство покрывали слоем диоксида кремния толщиной 10 нм осаждением пленки из пара при комнатной температуре с последующим ее уплотнением отжигом первоначально при температуре 400 °С в течение 30 мин в атмосфере этого пара, а затем в аргоне в течение 2 мин при 700 °С.

Зависимость тока через нанотрубку от подаваемого на затвор напряжения V при напряжении смещения $V_{см} = 1$ В приведена на рис. 118. Это характерная для амбиполярного транзистора зависимость: при отрицательных значениях V носите-

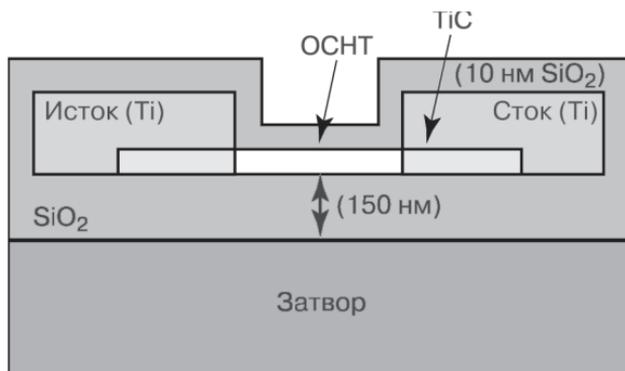


Рис. 117. Схема амбиполярного транзистора на полупроводниковой нанотрубке [183]

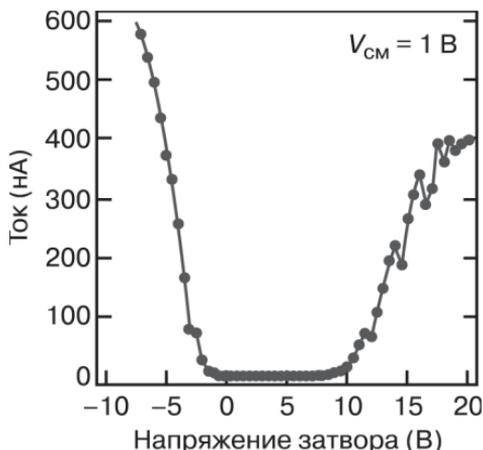


Рис. 118. Зависимость тока через нанотрубку от подаваемого на затвор напряжения V_z при напряжении смещения $V_{см} = 1$ В [183]

лями заряда являются электроны, а при положительных значениях $V > 10$ В — дырки. Она объясняется тем, что в зависимости от знака и величины поля затвора облегчается туннелирование либо электронов, либо дырок через барьеры Шотки, образующиеся на границе нанотрубка–металл.

Возможно и одновременное инжектирование носителей заряда обоих знаков в нанотрубку. Это достигается в том случае, когда напряжение смещения превышает напряжение затвора. Например, если исток заземлен, напряжение на стоке составляет 10 В, а напряжение затвора равно 5 В, разность потенциалов истока и стока относительно затвора будет одной и той же (5 В), но знак поля затвора на контактах будет противоположным. Поле на истоке будет облегчать прохождение электронов в нанотрубку, а поле стока — дырок. Вблизи истока и стока образуются области материала *n*- и *p*-типа соответственно.

В условиях одновременного инжектирования электронов и дырок наблюдается свечение нанотрубки в инфракрасной области, обусловленное рекомбинацией электронов и дырок в середине нанотрубки с генерацией фотонов. Принцип работы такого излучающего устройства — светодиода — поясняет рис. 119. Стоит отметить, что подобным образом получают свет и в современном оптоволоконном оборудовании, но чтобы противоположные заряды встретились, его компоненты подвергаются специальному химическому процессу легирования. Нанотрубки же настолько тонки, что никакого легирования не требуется.

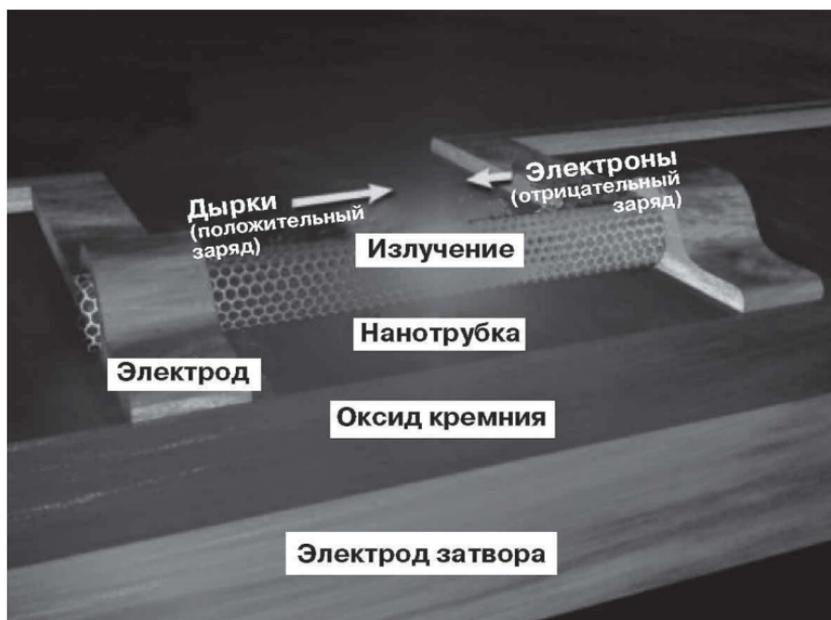


Рис. 119. Схема работы излучателя света на базе углеродной нанотрубки [183]

Наблюдаемая длина волны 1650 нм соответствует ширине запрещенной зоны 0,75 эВ. Так как ширина запрещенной зоны нанотрубки варьируется с изменением строения, например, диаметра нанотрубки, частоту излучения можно контролировать соответствующим подбором нанотрубки. Поляризационная зависимость интенсивности излучения свидетельствует о том, что нанотрубка является линейно поляризованным дипольным источником.

1.4.7. Память на нанотрубках

1.4.7.1. Элемент на полевом транзисторе

На основе полупроводниковых углеродных нанотрубок создаются элементы памяти, потенциально пригодные для записи и длительного хранения информации. В работах [184–186] за основу были взяты коммерческие одностенные нанотрубки компании Carbolex. Для дополнительной очистки нанотрубки промывали в однопроцентном водном растворе литий додецилсульфата и центрифугировали. Затем нанотрубки осаждали на легирован-

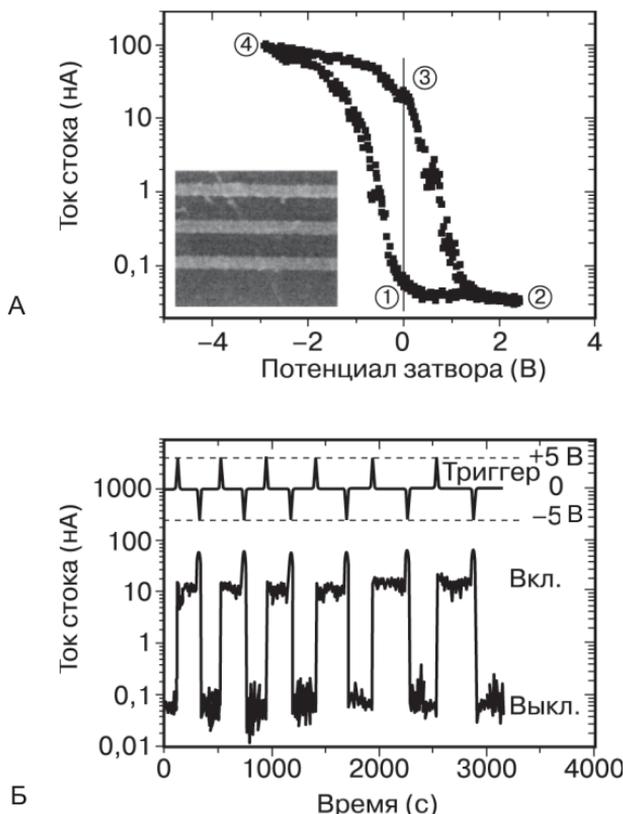


Рис. 120. Эффекты памяти на нанотрубках при напряжении смещения 10 мВ. (А) Зависимость тока от потенциала затвора. (Б) Эффекты переключения состояния транзистора потенциалом затвора $V_3 = \pm 5$ В [184]

ную сурьмой кремниевую пластину, покрытую слоем SiO_2 толщиной 100 нм. Методами электронно-лучевой литографии поверх нанотрубок на расстоянии 150 нм размещали электроды, в качестве которых служили провода из сплава AuPd толщиной 15 нм. Кремниевая пластина служила в качестве затвора. Примерно на половине одностенных нанотрубок при комнатной температуре наблюдаются эффекты памяти в виде гистерезиса зависимости тока через нанотрубку I_c от потенциала затвора V_3 по мере того, как этот потенциал варьируется от 0 до +3 В, а затем до -3 В и снова до 0 В (рис. 120). Проводимость двух состояний при $V_3 = 0$ В различается более чем на два порядка. При подаче напряжения $V_3 = \pm 5$ В наблюдается обратимое переключе-

ние этого устройства между состояниями с высокой и низкой проводимостью. Если такое устройство отключить, его состояние высокой или низкой проводимости сохраняется при комнатной температуре не менее 12 суток.

Такие же эффекты удается наблюдать и на тонких жгутах, состоящих из смесей полупроводниковых и металлических одностенных нанотрубок. Для этого оказалось достаточно подвергнуть образцы отжигу на воздухе при температуре 335 К в течение 9 ч или кратковременному (15 с) воздействию кислородной плазмы при давлении кислорода 0,5 мбар, приводящим к преимущественному окислению металлических нанотрубок.

Обнаруженные эффекты памяти обусловлены влиянием кислородных дефектов. Под действием потенциала затвора разной полярности на таких ловушках возможен захват и высвобождение носителей заряда.

1.4.7.2. Высокоскоростная память

Главным достоинством ячеек памяти на основе углеродных нанотрубок долгое время оставалось лишь рекордная компактность. Теперь же пришло время радикального улучшения скоростных характеристик устройств — разработана память, скорость которой увеличена сразу в сто тысяч раз. Использование тонкого слоя диоксида гафния между подложкой и нанотрубкой, а также пассивация всего устройства диоксидом гафния (материалом с высокой диэлектрической проницаемостью) позволяет до 100 нс уменьшить время срабатывания полевого транзистора, применяемого для создания ячейки памяти [187]. Это время уже сравнимо со временем срабатывания элементов флэш-памяти в современных промышленных аналогах (предыдущим достижением для скорости углеродной памяти было значение несколько миллисекунд, а аналогичный параметр для флэш-памяти составляет микросекунды).

Схема такого полевого транзистора и его изображение, полученное с помощью атомно-силового микроскопа, представлены на рис. 121.

Рис. 122, на котором приведена зависимость тока от напряжения на затворе и наблюдается четкая петля гистерезиса, свидетельствует о том, что полученный полевой транзистор вполне пригоден для работы в качестве запоминающего устройства. Он характеризуется хорошим отношением токов в состояниях ВКЛ

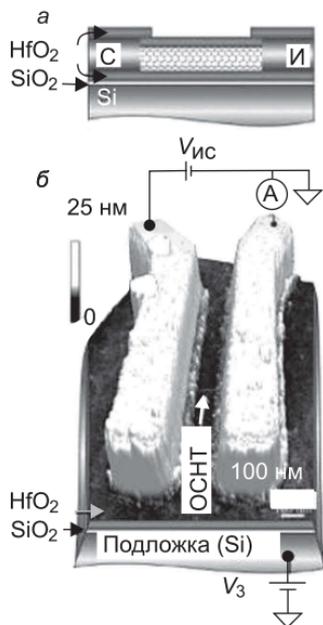


Рис. 121. Схематическое представление полевого транзистора на основе одностенной углеродной нанотрубки (а). Номинальная толщина слоев диоксида гафния — 20 нм. Изображение транзистора, полученное с помощью атомно-силового микроскопа (б)

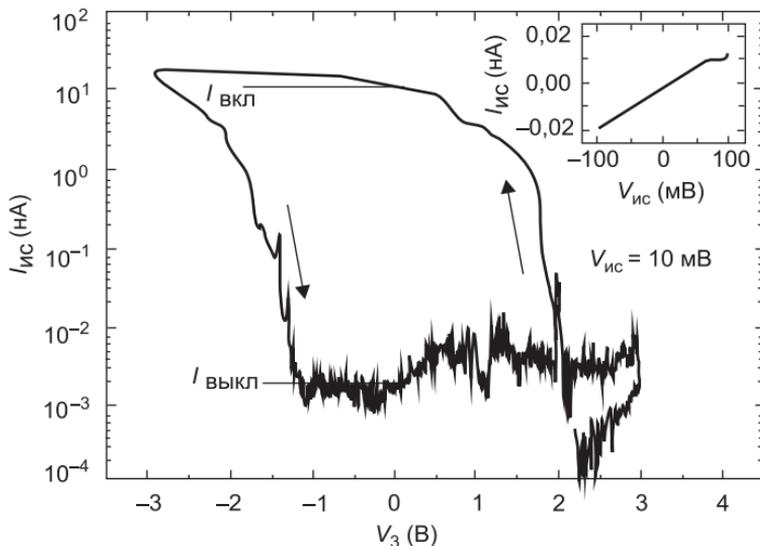


Рис. 122. Петля гистерезиса полевого транзистора, пригодного к работе в качестве запоминающего устройства. На вставке представлена вольт-амперная характеристика устройства в состоянии ВЫКЛ

и ВЫКЛ (более 1000). Устройство выдерживает около 18 000 циклов записи и стирания, время жизни записанной информации составляет около 10^4 с. Запись информации осуществляется приложением положительного напряжения на затворе, а стирание — отрицательного.

Предполагается, что эффекты памяти обусловлены электронными уровнями дефектов оксида гафния, которые расположены непосредственно над оптической щелью нанотрубки. Быстрый захват и высвобождение носителей заряда на этих дефектах обеспечивает высокоскоростную запись и чтение информации.

1.4.7.3. Оптоэлектронный элемент

Оптоэлектронный элемент памяти, включающий полевой транзистор на полупроводниковой нанотрубке и светочувствительный полимер — пример более сложной, комплексной системы, в которой запись информации осуществляется с помощью УФ-излучения, а ее чтение и стирание — электрическим полем [188]. Принцип действия такого элемента основан на том, что при освещении в полимерной пленке образуется заряд, который собирается на нанотрубке и оказывает влияние на ее электропроводность.

С использованием в качестве светочувствительного материала поли{(*m*-фенилен-винилен)-со-[(2,5-диоктилока-*n*-фенилен)винилена]} реализовано два варианта светочувствительных элементов. В первом случае композит, состоящий из полимера и нанотрубок, получали осаждением из раствора на кремниевую пластину с предварительно приготовленными на ней электродами из Ti и Au шириной 1 мкм с расстоянием между электродами 50 мкм. Во втором случае сначала на кремниевой пластине создавали полевые транзисторы, которые затем покрывали полимерной пленкой методом химического осаждения из пара. При комнатных условиях определены зависимости тока через нанотрубки от потенциала затвора и освещения монохроматическим светом с длиной волны 365 нм.

Результаты для элемента на основе композита приведены на рис. 123. Можно видеть, что освещение вызывает увеличение тока, однако небольшое — всего на 40%. Для работы этого элемента требуется приложить довольно большое напряжение смещения — 2 В. Такие количественно не очень высокие характеристики элемента отражают неупорядоченную ориентацию нано-

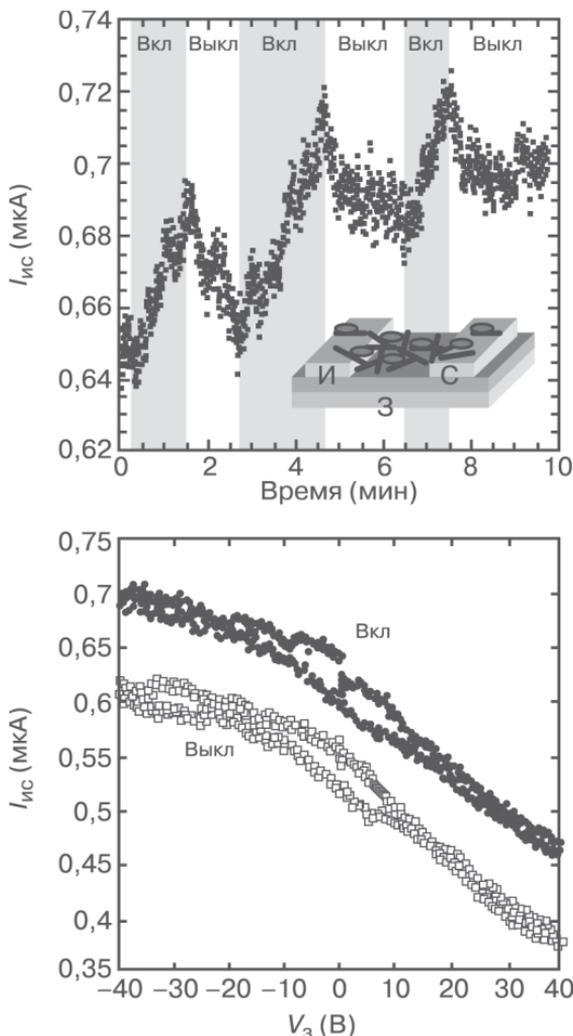


Рис. 123. Вариации тока через транзистор при включении (Вкл) и выключении (Выкл) света в зависимости от времени (вверху) и от потенциала затвора (внизу). На вставке схематически изображена структура элемента памяти с композитом из нанотрубок и светочувствительного полимера [188]

трубок композита относительно электродов и получение недостаточно хорошего контакта между нанотрубкой и электродами.

Оптоэлектронные характеристики элемента, полученного нанесением полимера поверх транзистора, более привлекательны. Для его работы достаточно напряжения смещения всего 1 В

и наблюдается обратимый гистерезис зависимости тока от потенциала затвора при его варьировании в диапазоне ± 10 В с частотой 4 Гц.

1.4.8. Электролюминесценция нанотрубок

В амбиполярном транзисторном источнике света на полупроводниковой нанотрубке и в светоизлучающих диодах свободные электроны и дырки независимо инжектируются с электродов. В работах [189, 190] предложена интересная схема электролюминесценции, в которой эти частицы генерируются локально в нанотрубке. Смысл заключается в том, что носители одного типа — электроны или дырки — ускоряются под действием локального электрического поля до энергий, достаточных для создания сильно коррелированных электронно-дырочных e^-h^+ -пар (экситонов).

Теоретические данные говорят о том, что в объемных кристаллах под действием процессов ударного возбуждения образуются преимущественно слабосвязанные экситоны, большая часть которых распадается в электрическом поле электродов и дает вклад в электрический ток, а не в излучение. При ударном возбуждении полупроводниковых нанотрубок, в силу их одномерности и наноразмеров в поперечном сечении, должно возникать сильное электронно-дырочное (e^-h^+) взаимодействие между электронами зоны проводимости и дырками валентной зоны, которое приводит к образованию сильно связанных экситонных состояний. Энергия связи пар e^-h^+ в нанотрубках на порядок больше, чем в кристаллах, экситоны более стабильны и дают слабый вклад в ток. Они не разрушаются полем электродов, а рекомбинируют с излучением света. Наконец, полупроводниковые углеродные нанотрубки являются прямозонными материалами, т. е. такими, в которых минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны расположены в одной и той же точке зоны Бриллюэна. Например, в нанотрубках типа «зигзаг» — это центр зоны. Соответственно оптическая щель отвечает разрешенному переходу без изменения волнового вектора. Это означает, что в них может происходить непосредственная (без участия фононов) аннигиляция электронно-дырочных пар, приводящая к испусканию фотона.

Для создания сильного локального электрического поля в нанотрубке и ускорения носителей в нем в работе [189] использован полевой транзистор с нанотрубкой, центральная часть которой подвешена над канавкой, а остальная расположе-

на на подложке между электродами (рис. 124). На границе между подложкой и канавкой имеет место скачок диэлектрической проницаемости среды, который вызывает резкое искривление электронных зон нанотрубки и индуцирует большое локальное электрическое поле, разгоняющее инжектированные в нано-

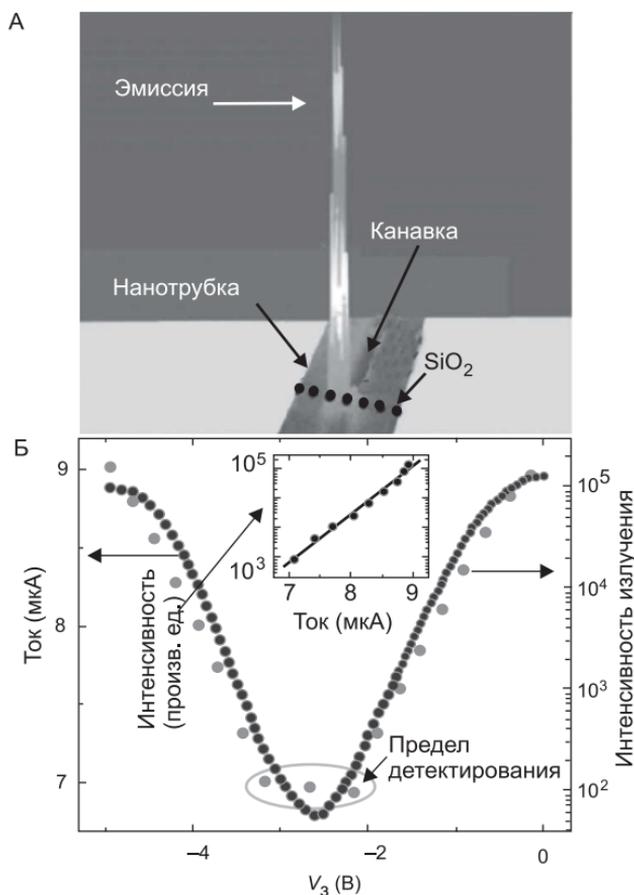


Рис. 124. (А) Схема транзистора с нанотрубкой, центр которой подвешен над канавкой, а остальная часть расположена на подложке между электродами. Показано также излучение, возникающее в нанотрубке на границе между подложкой и канавкой. Диаметр нанотрубки — 2 нм, толщина слоя SiO₂ — 200 нм, длина канавки — 26 мкм, ее ширина — 5 мкм; управляющим электродом служит сильно легированный кремний. (Б) Зависимости тока через нанотрубку и интенсивности излучения нанотрубки от потенциала затвора. График на вставке показывает, что интенсивность излучения возрастает с увеличением тока по экспоненциальному закону [189]

трубку электроны или дырки. Разогнанные до достаточно большой энергии носители заряда в отсутствие рассеяния на фонах в одномерной системе генерируют экситоны, которые с излучением распадаются на свободные электроны и дырки, снова ускоряющиеся на границе. Электролюминесценция в нанотрубке наблюдается только в области границ подложки и канавки. Получается сверхмалый и сверхмощный источник света (плотность экситонов равна $0,14 \text{ нм}^{-1}$, а интенсивность излучения превышает наблюдаемую в амбиполярном транзисторе более чем на два порядка).

Сильная интенсивность излучения наблюдается только в условиях однополярного транспорта, когда потенциал затвора $V_g < -3,1 \text{ В}$ (перенос заряда осуществляется с участием только дырок) и при $V_g > -2,1 \text{ В}$, т. е. в условиях электронного переноса заряда. В амбиполярной области ($V_g = -2,6 \text{ В}$) эмиссия практически отсутствует, что является важным свидетельством экситонного механизма свечения.

1.4.9. Нанотрубки, распознающие видимый свет

С использованием углеродных нанотрубок создан транзистор, реагирующий на весь спектр оптического диапазона электромагнитных волн [190–193]. Основная идея заключается в использовании светочувствительных молекул (красителей), которые находятся в контакте с нанотрубкой. При этом краситель и нанотрубка не объединяются в единую молекулярную систему за счет, например, ковалентных химических связей между ними, а удерживаются вместе более слабыми межмолекулярными силами π - π -взаимодействия между сопряженными ароматическими системами нанотрубки и красителя, так что основные электронные характеристики компонентов такого супрамолекулярного комплекса (в частности, нанотрубки) остаются прежними (рис. 125).

Были взяты аза-красители, а для создания полевых транзисторов использованы нанотрубки диаметрами $0,8$ – 2 нм , выращенные методом химического осаждения из пара. На конечном этапе полученные транзисторы погружали в раствор красителей на одну минуту и слегка промывали метанолом.

Красители выбирали с тем, чтобы их молекулы при поглощении фотона в результате реакции фотоизомеризации изменяли свою геометрию, а главное — дипольный момент. Изменение

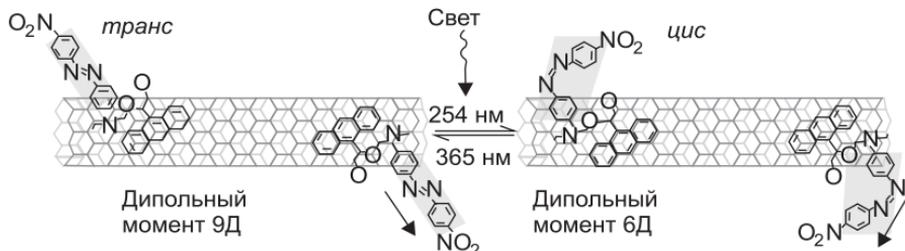


Рис. 125. Нанотрубки и краситель. Под действием ультрафиолетового света с длиной волны 254 нм у молекулы аза-красителя (Disperse Red 1) в результате реакции *цис*–*транс*-изомеризации меняется геометрия и дипольный момент. При облучении синим светом с длиной волны 365 нм идет обратная реакция (показаны также величины и направления дипольного момента красителя) [191–193]

электрического поля в области нанотрубки влияет на ее электрические свойства, что может быть зафиксировано с помощью электрических измерений характеристик полевого транзистора на нанотрубке, и позволяет с помощью света управлять током в транзисторе. Например, для аза-красителя типа Disperse Red 1 характерно превращение *транс*-изомера в *цис*-изомер при длине волны света 254 нм, а если облучить *цис*-изомер светом с длиной волны 365 нм, идет обратное превращение. При покрытии красителем всего лишь 1–2% поверхности нанотрубки пороговое напряжение V_3 на управляющем электроде, при котором ток через нанотрубку резко изменяется, смещается примерно на 1 В. Возможность многократного изменения проводимости такого транзистора с помощью света, причем с небольшим временем переключения (всего 2 с), технологически очень важно. Тогда транзистор реагирует на свет малой интенсивности — порядка $100 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-2}$ (в отсутствие красителя для такого же изменения тока требуется освещение интенсивностью около $1 \text{ кВт} \cdot \text{см}^{-2}$).

Использование трех различных аза-красителей (с разными диапазонами поглощения в видимой области), реагирующих на красный, зеленый и синий свет, позволило покрыть всю область видимого света и создать чувствительные к цвету фотодетекторы. Потенциальные области применения таких фотодетекторов чрезвычайно широки, это могут быть ячейки солнечных батарей с рекордно высокой эффективностью, цифровые фотокамеры, способные работать даже при очень низкой освещенности, а возможно, даже и искусственная сетчатка глаза.

1.4.10. Интегральные схемы на гибкой подложке

Возможность создания интегральных схем на гибкой подложке расширяет области использования электронных устройств на нанотрубках, которые ограничены в случае применения хрупких кристаллических или стеклянных подложек. В работе [193] была реализована интересная идея. В качестве гибкой подложки служила полиамидная пленка толщиной 50 мкм. На эту подложку методом печати наносили сетку из нанотрубок и золотые электроды. Для предотвращения короткого замыкания электродов длинными металлическими трубками слои подвергли ионному травлению. При этом на субмолекуляр-

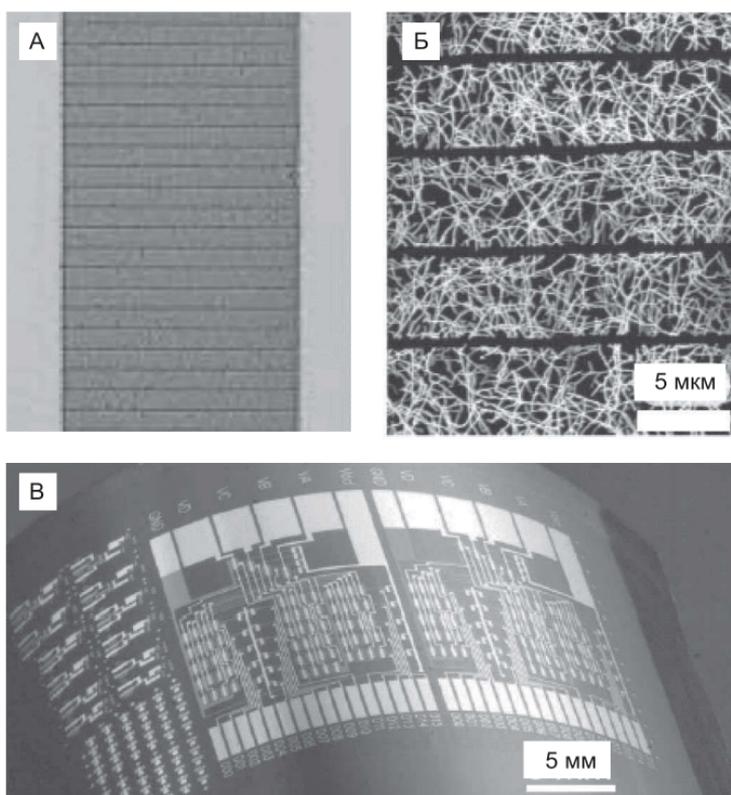


Рис. 126. (А) Ленты, нарезанные с помощью ионного травления на субмолекулярном слое из нанотрубок и находящиеся в контакте с двумя электродами. (Б) Структура лент по данным сканирующей электронной микроскопии. (В) Фотография чипа на гибкой пластиковой подложке, в котором использованы субмолекулярные слои из нанотрубок [193]

ном слое нарезали проводящие ленты, ориентированные в направлении между катодом и анодом (рис. 126 А и Б), добавляли управляющие электроды и получали отдельные транзисторы на нанотрубках с высокими подвижностями носителей, рабочими напряжениями до 5 В, частотой переключения порядка 1 кГц и отношениями сигналов в состояниях ВКЛ/ВЫКЛ, равными около 10^5 , которые затем интегрировали в электронные цепи (рис. 126 В), включающие до сотни связанных между собой таких элементов транзисторов.

1.4.11. Нанотрубки в эмиссионных приборах

1.4.11.1. Индикаторы и плоские экраны

Дисплей — это первое, что мы видим, когда подходим к компьютеру. Оказалось, что углеродные нанотрубки могут быть полезны также и для создания дисплеев нового поколения, работа которых основана на эффекте эмиссии электронов под действием электрического поля [194–200]. Углеродные нанотрубки имеют идеальную геометрию для создания эмиттеров — атомарные размеры заостренных участков эмитирующей поверхности, обеспечивающие создание высоких электрических полей. К тому же они, как и графит, обладают высокими устойчивостью к агрессивным средам и механической прочностью, а также термостойкостью, что свойственно углеродным материалам. Наконец, они могут работать в условиях технического вакуума. Холодные эмиттеры на нанотрубках — ключевой элемент плоского телевизора будущего, они заменяют горячие эмиттеры современных электронно-лучевых трубок, позволяют избавиться от гигантских и небезопасных разгонных напряжений 20–30 кВ. При комнатной температуре нанотрубки способны испускать электроны, производя ток такой же плотности, что и стандартный вольфрамовый анод при почти 1000 °С, да еще и при напряжении всего 500 В.

Рассмотрим углеродную нанотрубку, закрепленную на катоде и ориентированную в направлении анода (рис. 127). Если на электроды подать напряжение соответствующей полярности, нанотрубка заряжается отрицательно, линии электрического поля вблизи заряженной нанотрубки искривляются и в окрестности острия нанотрубки напряженность поля становится огромной — тем большей, чем тоньше нанотрубка, точнее, чем больше величина ее аспектного отношения (отношения длины

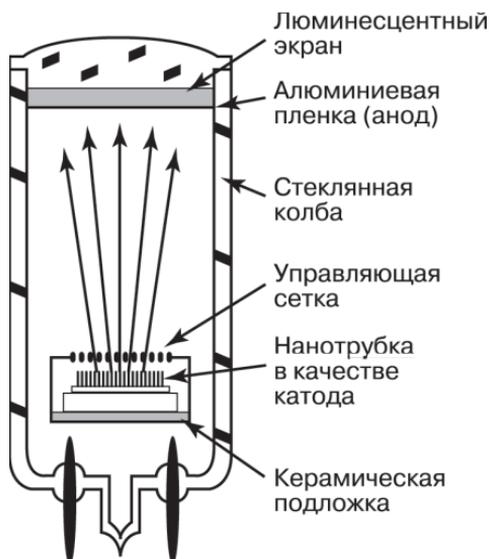


Рис. 127. Схема источника света, в котором используется автоэлектронная эмиссия из нанотрубок [194 (б)]

структуры к ее радиусу). Именно этот параметр определяет значительное усиление электрического поля вблизи головки нанотрубки, которое может достигать трех порядков. Такое локальное поле вырывает электроны из нанотрубки, и под действием внешнего поля летящие электроны формируются в пучок.

Чтобы с помощью автоэлектронной эмиссии получить изображение, на аноде закрепляют люминофор. Электронный удар возбуждает молекулы люминофора, которые, переходя в основное состояние, излучают фотоны. Например, при использовании в качестве люминофора сульфида цинка с добавками меди и алюминия наблюдается зеленое свечение, а при добавлении серебра — синее. Красный цвет получают с помощью легированного европием оксида иттрия.

Как видно, для создания таких дисплеев необходимо выращивать упорядоченные матрицы нанотрубок на большой площади. Стоит отметить, как получают такие слои. Первоначально вертикально ориентированные многослойные углеродные нанотрубки выращивали на кремниевой подложке методом химического осаждения. Катализатором и одновременно источником углерода служило соединение $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Сейчас использу-

ют подложку из оксида алюминия, на которой предварительно формируют упорядоченную систему нанопор с типичным диаметром 40 нм и расстоянием между ними 100 нм. Дно пор заполняют порошкообразным кобальтом, служащим хорошим катализатором для роста нанотрубок. Нанотрубки растут прямо из пор при пиролизе ацетилена в атмосфере азота при 700 °С. Таким образом удается вырастить нанотрубки со средним диаметром 50 нм при дисперсии менее 1 нм. Средняя плотность упаковки нанотрубок достигает 10^{10} см⁻², а толщина стенок нанотрубок — приблизительно 10 графитовых слоев. Особенно привлекательна в этом процессе возможность увеличения размеров подложки до нескольких квадратных метров.

Наконец отметим, что уже сейчас фирма Noritake предлагает источник света NS027A, использующий углеродные нанотрубки. Этот источник света демонстрирует превосходную яркость. Прибор состоит из катода, сетки и анода внутри стеклянной трубки диаметром 32 мм. На внутреннюю поверхность стеклянной трубки наносится фосфор синего, зеленого, красного и других цветов. На внешнюю поверхность трубки прикрепляются линзы, которые фокусируют свет в центр стеклянной трубки. К ножке цоколя подсоединяется схема управления.

Источник света, использующий углеродные нанотрубки, демонстрирует яркость, которая делает его видимым на большом расстоянии. Лампа не требует подогрева катода, что уменьшает потребление энергии (рис. 128).

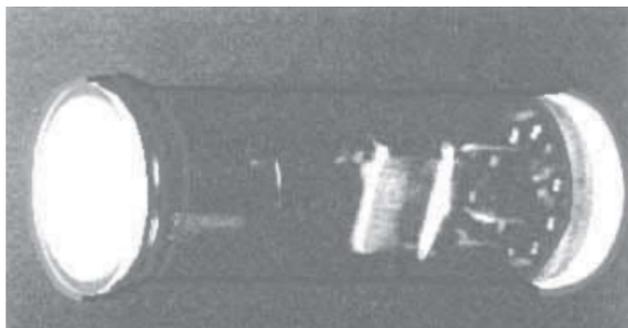


Рис. 128. Внешний вид лампы. Угол зрения — 70°

1.4.11.2. Выпрямитель

Эффект автоэлектронной эмиссии из нанотрубок используется для создания выпрямителей. Берут два плоских электрода, один из которых покрывают слоем углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно ко второму электроду (рис. 129). Если на электроды подается такое напряжение, что нанотрубка заряжается отрицательно, из нанотрубки на второй электрод излучается пучок электронов: в системе идет ток.

При другой полярности нанотрубка заряжается положительно, электронная эмиссия из нее невозможна, и ток в системе не идет.

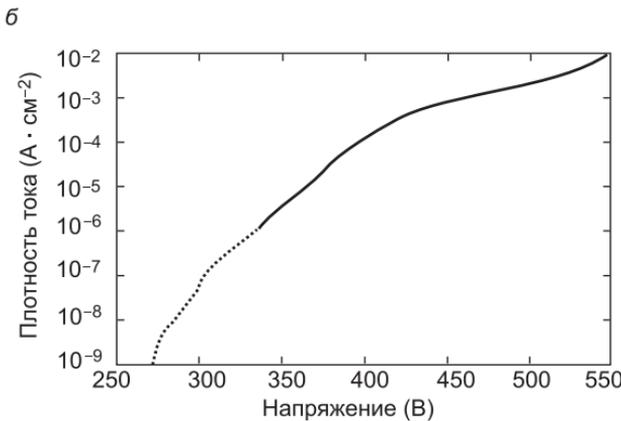
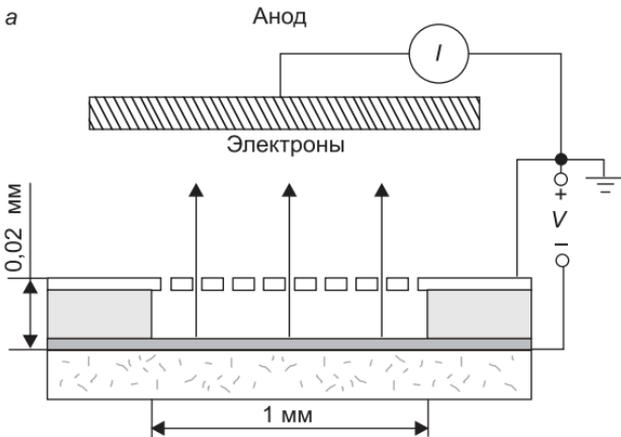


Рис. 129. Схема выпрямителя на нанотрубках и зависимость тока от напряжения [160]

1.4.11.3. Источник высокочастотного излучения

Эффекты полевой электронной эмиссии из нанотрубок предлагают использовать для создания усилителя высокочастотного излучения в передающих антеннах, которые могут применяться в телекоммуникационных системах самолетов и космических аппаратов. В аналогичных современных микроволновых приборах используют металлические источники электронов, которые работают либо при постоянных, либо при низкочастотных токах и требуют нагрева. Высокочастотная модуляция электронного пучка в них осуществляется на выходе из источника; все вместе это обуславливает значительные габариты устройств.

В эмиссионном диоде на нанотрубках межэлектродное расстояние составляет всего несколько сот микрометров, благодаря чему прибор работает без нагрева катода, имеет малую массу, небольшую электрическую емкость и низкую инерционность, что обуславливает возможность его работы при частотах мега- и гигагерцового диапазона и обеспечивает высокую плотность тока эмиссии. Поперечное сечение резонатора, используемого для усиления высокочастотного электромагнитного поля, приведено на рис. 130, А. В резонатор введены 16 катодов с линейкой из вертикально ориентированных нанотрубок. Расстояния между соседними нанотрубками равны их удвоенной высоте, что соответ-

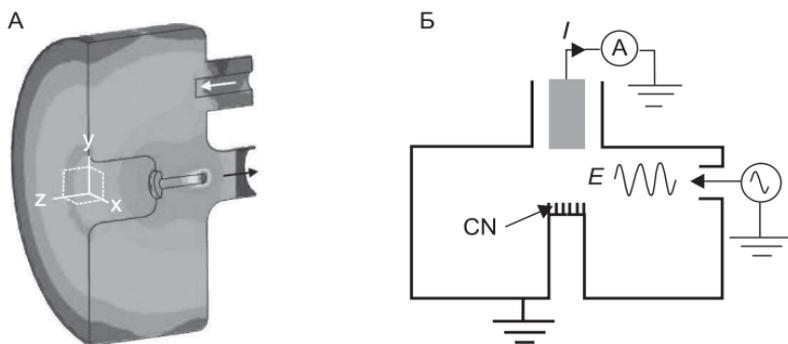
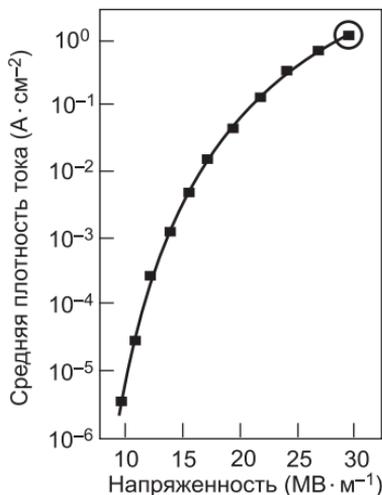


Рис. 130. (А) Поперечное сечение резонатора, используемого для генерации высокочастотного электромагнитного поля. Белая стрелка указывает на ввод радиочастотного излучения, а черная — на пучок эмитированных электронов, которые собираются на выходной антенне. (Б) Эквивалентная электрическая цепь (CN — линейка из углеродных нанотрубок, E — приложенное электрическое поле, I — эмиссионный ток) [201]

Рис. 131. Зависимость средней плотности тока от напряженности высокочастотного электрического поля, полученная при частоте 1,5 ГГц. Кружком отмечена точка, соответствующая максимальному току 3,2 мА [201]



ствует минимальному влиянию окружения на эмиссию индивидуальной нанотрубки и дает в результате максимальный эмиссионный ток из катода. Каждый катод имеет активную площадь $0,5 \times 0,5 \text{ мм}^2$ и содержит около 2500 нанотрубок. Белая стрелка на рис. 130, А указывает на ввод слабого радиочастотного излучения в резонатор. Стенки резонатора и эмиттеры заземлены, поэтому электрическое поле существует только внутри резонатора, как показано на эквивалентной схеме (рис. 130, Б). Подаваемое радиочастотное электромагнитное поле индуцирует высокое переменное электрическое поле на концах нанотрубок, вызывающее мощный переменный ток эмитированных электронов, которые собираются на выходной антенне.

Устройство работало при катодном токе 1 мА в течение 40 ч, не проявляя признаков деградации. При напряженности переменного электрического поля 29 МВ/м анодный ток достигал величины 3,2 мА, что соответствует плотности тока $1,3 \text{ А/см}^2$, пиковому значению тока 30 мА и пиковому значению плотности тока 12 А/см^2 (рис. 131).

1.4.11.4. Электронный пучок для микроскопа

Исследования электронной эмиссии из индивидуальной нанотрубки свидетельствуют о возможности создания электронных микроскопов нового поколения [202]. В эксперименте в качестве источника электронов использовали изолированную многостенную углеродную нанотрубку диаметром 2,7 нм, закрытую на

конце шапкой. Радиус области, из которой выпускались электроны, оказался еще меньше — $2,1 \pm 0,2$ нм. Высокой разрешающей способности должна способствовать узость электронного пучка, его большая яркость, а также малый разброс по энергиям выпускаемых электронов. Достигнутая яркость более чем в десять раз превышает яркость самых мощных источников в современных электронных микроскопах.

1.4.11.5. Эмиссионный ток, оптическое излучение и тепловыделение

Эмиссия электронов из нанотрубок сопровождается свечением в видимой области. Такое свечение наблюдали даже на отдельных многослойных трубках (а также на пленке из одно- и многослойных трубок). Отдельные многослойные трубки устанавливались на золотой проволоке с радиусом острия ~ 250 нм и удерживались на ней силами Ван-дер-Ваальса. Против исследуемого образца располагался цилиндрический электрод диаметром 3 мм на расстоянии 1 мм при работе с единичной трубкой. Типичная величина приложенного напряжения составляла ~ 400 В. Измерения проводились в вакуумной камере. Люминесцентное излучение регистрировалось либо кремниевым фотодиодом, либо спектрометром, расположенными вне камеры.

Установлено, что в многослойной трубке люминесценция происходит вблизи золотого острия, а ее интенсивность возрастает с ростом тока эмиссии. В отсутствие внешнего напряжения люминесценции не происходит; интенсивность люминесценции быстро снижается с уменьшением напряжения и практически повторяет изменения тока эмиссии. Спектры люминесценции отдельных многослойных нанотрубок в диапазоне токов эмиссии 2–20 мкА соответствуют области длин волн 0,6–0,75 мкм с максимумом интенсивности около 0,68 мкм. Особенности люминесценции указывают на ее непосредственную связь с током эмиссии.

Тепло, выделяющееся при работе нанотрубных эмиттеров, приводит к их нагреву до таких температур, при которых становится заметным тепловое излучение. Температура эмиттера, характеризующая спектр этого излучения, возрастает до 2000 К при увеличении плотности тока эмиссии до 100 мА/см². С ростом плотности тока относительный вклад теплового излучения в общий баланс энергии падает. Считают, что резистивно нагреваемая нанотрубка может представлять интерес как наномасштабный источник света в нанотехнологических применениях.

1.4.11.6. Рентгеновское излучение

Бомбардировкой металлической мишени с помощью интенсивного потока электронов, испускаемого углеродными нанотрубками, можно получать источники рентгеновского излучения для медицинской аппаратуры (рис. 132) [203 (а)].

С помощью такого прибора удается создавать четкое изображение на пленке (рис. 133).

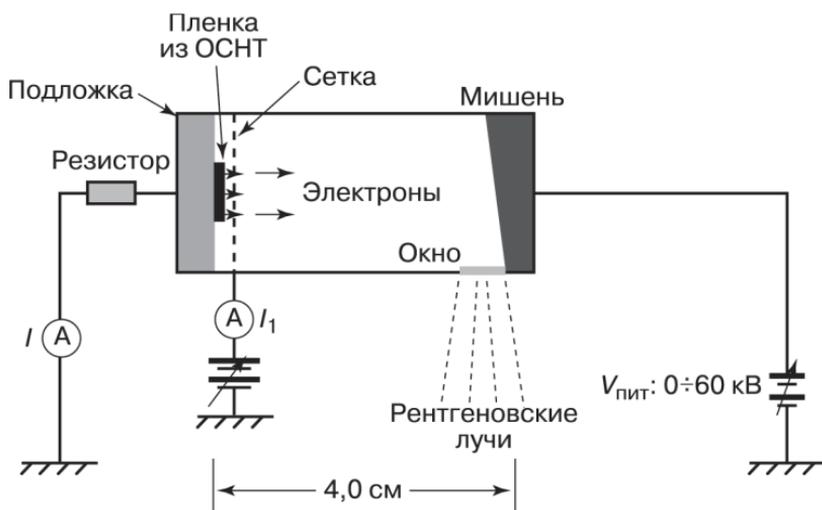
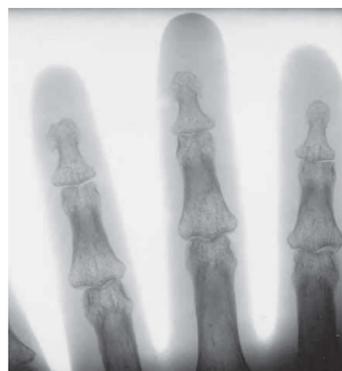


Рис. 132. Полевой источник рентгеновского излучения имеет вид вакуумной камеры с бериллиевым окном. Одностенные нанотрубки на металлической подложке используются в качестве катода. Вольфрамовая сетка, расположенная на расстоянии 50–200 мкм, служит управляющим электродом. Рентгеновское излучение возникает в результате бомбардировки металлической (молибденовой или медной) мишени укоренными электронами [203 (а)]

Рис. 133. Рентгеновский снимок руки человека на стандартной пленке Polaroid, полученный с помощью источника излучения на нанотрубках [203 (а)]



Нанотрубки заменяют традиционные металлические нити катода, которые следует нагревать до рабочих температур порядка 1500 °С и только затем подвергать воздействию электрического поля для получения эмиссионного тока. В случае нанотрубок нагрев не требуется, и установка потребляет меньше энергии. Важнейшим преимуществом таких приборов является возможность их миниатюризации.

Сконструирован действующий образец установки для проведения рентгеновской микротомографии, источником электронов в которой служат углеродные нанотрубки [203 (б)]. В традиционных рентгеновских установках для генерации излучения используется поток электронов, испускаемых нагретой вольфрамовой нитью, которые ускоряются и направляются на металлическую мишень. При этом в компьютерной томографии для получения трехмерного изображения этот единственный источник излучения приходится постепенно перемещать.

В предложенной системе источниками электронов служит массив нанотрубок на подложке, которые при пропускании напряжения испускают частицы в результате автоэлектронной эмиссии. При этом отдельные нанотрубки из массива можно «включать» и «выключать» за несколько микросекунд, поэтому сканирование изучаемого объекта проходит без механического перемещения источника эмиссии. Такая технология позволяет получать трехмерные изображения в реальном времени, что снижает вероятность поражения тканей при проведении радиотерапии (дело в том, что во время процедуры пациент может изменить положение тела, и если направление пучка не скорректировать, излучение попадет на здоровые клетки). Использование нанотрубок — при должном согласовании импульсов излучения по времени — снижает эффект размывания изображения, вызываемый дыханием или биением сердца и снижает радиационную нагрузку на пациентов за счет того, что получаемые изображения в большинстве случаев оказываются достаточно четкими.

1.4.11.7. Ионизационный сенсор для газов

Для анализа газообразных веществ применяют ионизационные сенсоры, и использование нанотрубок в таких сенсорах позволяет снизить их рабочее напряжение и размеры. На рис. 134 приведена схема ионизационной ячейки, в которой вертикально ориентированные многостенные нанотрубки диаметром 25–30 нм и длиной 30 мкм служат в качестве анода, а металлическая пластина —

в качестве катода. Расстояние между нанотрубками составляет 50 нм, а между электродами – 150 мкм.

Метод анализа основан на том, что в области острия отдельных нанотрубок создается электрическое поле большой напряженности, вызывающее ионизацию отдельных молекул и коронный разряд вблизи острия нанотрубок. В результате электрического пробоя возникает самоподдерживающийся ток разряда между электродами. Напряжение пробоя при заданной температуре и давлении является характеристикой газа, что позволяет его идентифицировать (рис. 135).

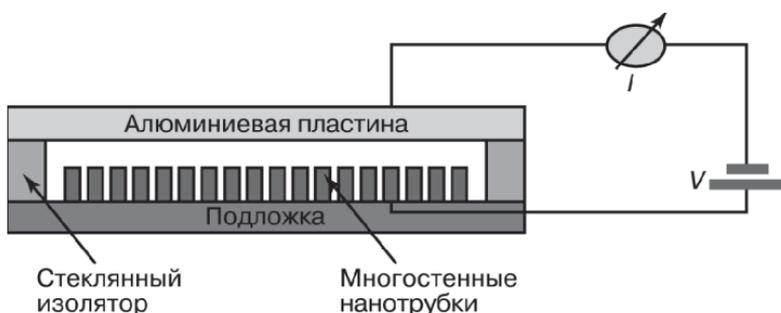


Рис. 134. Ионизационный сенсор для анализа газов [203 (б)]

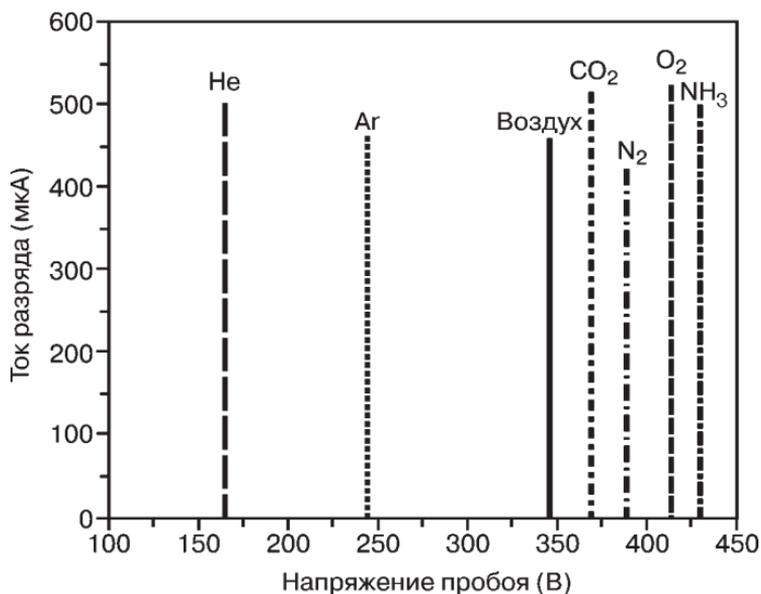


Рис. 135. Вольтамперные характеристики электрического пробоя для различных газов и воздуха [203 (в)]

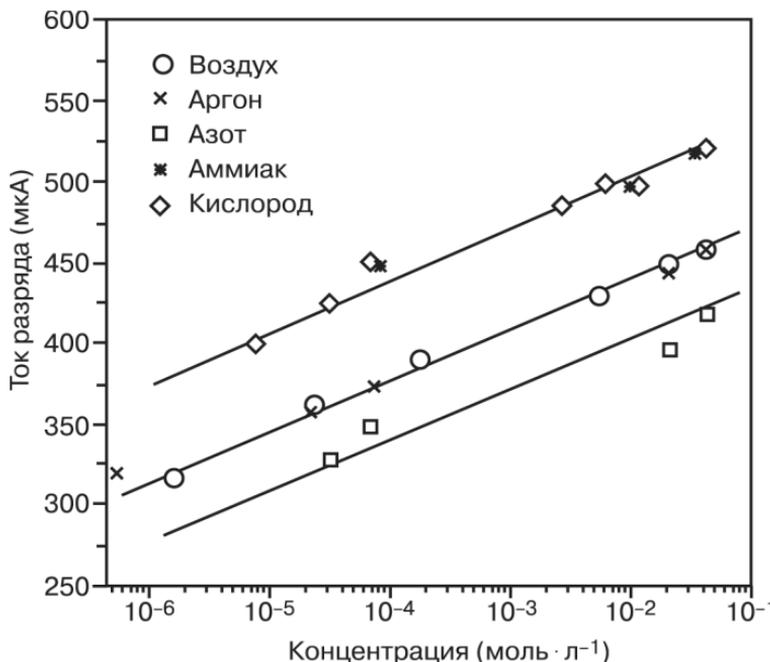


Рис. 136. Зависимость тока разряда от концентрации газа [203 (в)]

По величине тока можно определить концентрацию газа: ток разряда пропорционален логарифму концентрации (рис. 136).

1.4.12. Ограничители мощности излучения

С широким развитием лазерной техники встал вопрос о разработке ограничителей мощности оптического излучения (оптических затворов) [204]. Как правило, для этих целей используют материалы с нелинейными оптическими характеристиками, в частности, с резким снижением прозрачности, начиная с некоторого критического значения мощности падающего излучения. Такими характеристиками обладают растворы фуллерена C_{60} в некоторых растворителях, что связано с высокой поглощающей способностью возбужденных молекул фуллеренов, обусловленной заселением триплетного электронного уровня. Ограничители на основе фуллерена активны в окрестности длин волн около 532 нм. Существенно более широкий спектральный диапазон охватывают ограничители на основе многослойных и однослойных нанотрубок.

Однослойные нанотрубки для оптических затворов получают в дуговом разряде с графитовыми электродами с использованием смеси Ni и Y в качестве катализатора. Образующиеся при этом на поверхности катода однослойные нанотрубки имеют диаметр 1,4 нм и длину несколько микрометров. Содержание нанотрубок в очищенном катодном осадке достигает 80%.

В качестве нелинейной поглощающей ячейки используют оптически однородную водную суспензию, содержащую пучки однослойных нанотрубок. Эффект оптического ограничения наблюдали при значениях длины волны неодимового лазера 1064 и 532 нм с длительностью импульсов 7 нс. Заметное снижение прозрачности наблюдали при энергии импульса 1–10 мкДж. Увеличение интенсивности падающего излучения на три порядка выше пороговой приводит примерно к стократному снижению оптической прозрачности суспензии.

Эти характеристики ставят однослойные углеродные нанотрубки на одно из первых мест среди всех материалов, используемых в качестве нелинейных оптических затворов.

1.4.13. Нанотрубки, взрывающиеся от фотовспышки

Попытка сфотографировать образец с нанотрубками в нормальных условиях с помощью обычного фотоаппарата со вспышкой привела к тому, что под действием вспышки образец взорвался [170]. Возможно, феномен «взрывоопасности» нанотрубок может найти новые, совершенно неожиданные применения этого материала — вплоть до использования в качестве детонаторов для подрыва боезарядов с помощью светового сигнала. Интересно, что взрываются только одностенные нанотрубки, причем в среде, лишенной кислорода, эффект не наблюдается.

Высказывается предположение о том, что природа этого эффекта связана с нагревом кислорода, расположенного как внутри нанотрубок, так и между ними. Нагрев приводит к возникновению ударной волны. Как только температура внутри стенок трубок достигает 600–700 °С, нанотрубки мгновенно сгорают.

Возможно и другое объяснение: так ярко и с выделением большого количества тепла может гореть ультрадисперсный металл (остатки катализатора), который может оставаться в одностенных нанотрубках в процессе их синтеза.

1.5. Механические и электромеханические эффекты

1.5.1. Сверхпрочность

Необычность нанотрубок проявляется не только в их электронных, но и в механических свойствах [206–212]. Углеродным нанотрубкам присуще удачное сочетание высокой прочности с высокой упругостью. Эти их качества уже сейчас используют в атомных силовых микроскопах, применяющих в качестве надежного наконечника многослойную нанотрубку. Не менее перспективно создание на их основе новых конструкционных материалов, в которых нанотрубки играют роль укрепляющих добавок.

Имеются достаточно надежные количественные данные о механических свойствах однослойных нанотрубок. Для их определения стандартным методом импульсного лазерного испарения в присутствии катализаторов были выращены собранные в жгуты однослойные нанотрубки. Каждый из жгутов имел длину несколько микрометров и содержал от нескольких десятков до сотен нанотрубок, связанных друг с другом силами Ван-дер-Ваальса. Эти жгуты подвешивали между двумя металлическими стойками на расстоянии 4 мкм между друг другом. Для приложения к жгуту механической нагрузки использовался наконечник атомного силового микроскопа (рис. 137).

В результате измерений была установлена взаимосвязь между смещением наконечника и поперечной нагрузкой на жгут. Начиная с определенного смещения, указанная связь имеет вид кубической зависимости, характерной для упругой

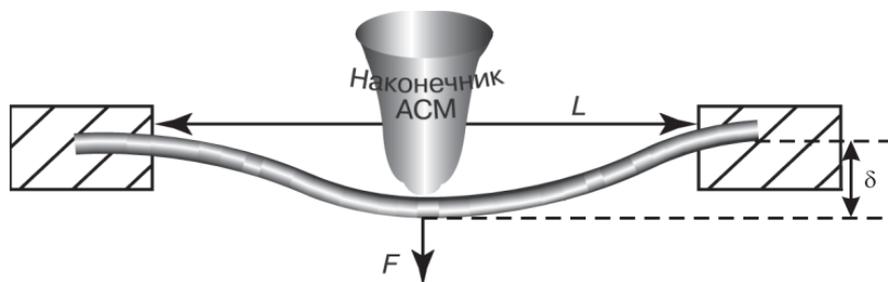


Рис. 137. Измерение прочности нанотрубок с помощью атомного силового микроскопа

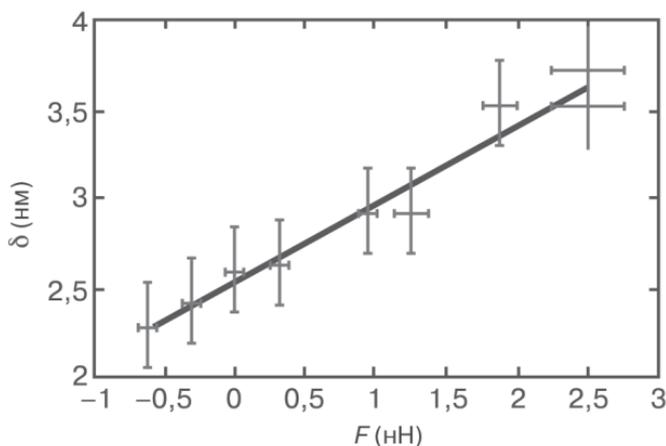


Рис. 138. Зависимость смещения δ нанотрубки от приложенной силы F

струны. По величине упругой деформации установлено, что прочность жгута нанотрубок примерно в двадцать раз превышает соответствующее значение для высокопрочных сталей. Благодаря высокой прочности зонды из нанотрубок незаменимы в атомных силовых микроскопах в качестве тончайших щупов, способных различать поверхностные неоднородности на субмикронном уровне.

Высказана идея использования одностенных нанотрубок в качестве наномасштабных сенсоров для измерения давления и механических нагрузок, основанная на изменении частоты резонансных колебаний нанотрубки при ее растяжении вдоль оси или при всестороннем сжатии [212 (б)].

Нанотрубки не разрушаются, а обратимо складываются при изгибе (рис. 139). Как показали измерения, при изгибе од-

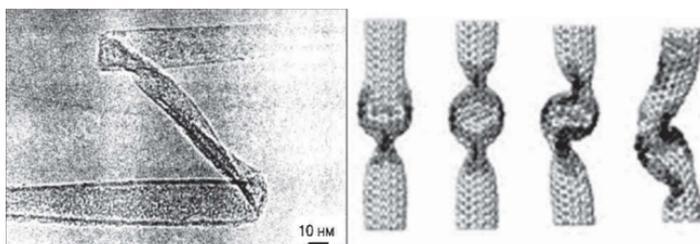


Рис. 139. Экспериментальная картина деформации нанотрубки (слева) и компьютерное моделирование (справа)

нослойной нанотрубки на 180° ее поперечное сечение становится овальным. Возникающее при этом механическое напряжение стремится вернуть трубку в исходное состояние.

1.5.2. Деформация под действием поля

Преобразование электрических колебаний в механические требуется для создания различных устройств, например электроакустических головок. Для изучения колебаний нанотрубки под действием электрического поля ее закрепляют на одном из двух плоских электродов конденсатора под углом ко второму электроду. При подаче на электроды электрического напряжения трубка заряжается и за счет электростатического притяжения отклоняется ко второму электроду. Под действием переменного электрического поля возникают колебания нанотрубки. Если на электроды подать переменное напряжение, частота ко-

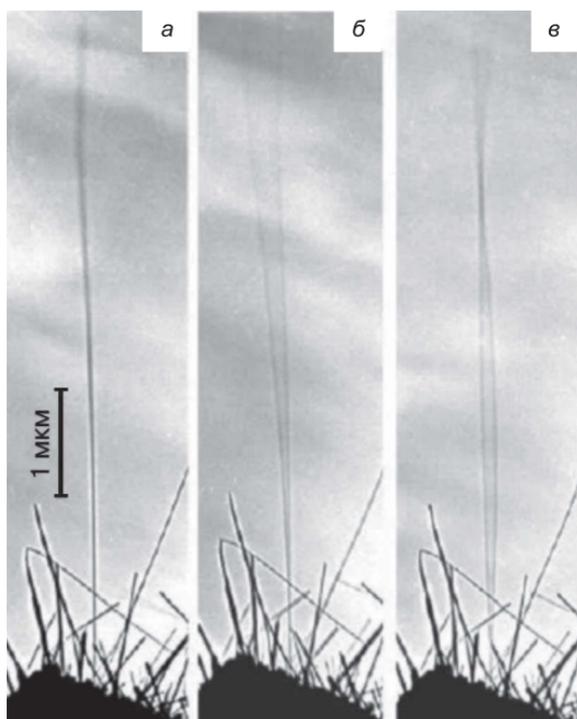


Рис. 140. Нанотрубка в свободном состоянии (*а*). Если частота внешнего возмущения совпадает с частотой собственных колебаний нанотрубки, возникают механические колебания нанотрубки (*б* и *в* — первая и вторая гармоники соответственно) [213]

того совпадает с частотой собственных колебаний нанотрубки, зависящей от ее толщины и длины, из-за резонанса возникают механические колебания нанотрубки с максимальной амплитудой (рис. 140).

1.5.3. Влияние механической нагрузки на электрические свойства

В нанотрубках обнаружен еще один электромеханический эффект [213]. Сущность его состоит в значительном изменении электрической проводимости нанотрубки даже при небольшом изгибе. Таким образом, нанотрубка оказалась способна преобразовывать механическую энергию в электрическую и обратно.

Электромеханические характеристики металлической одностенной углеродной нанотрубки были изучены при воздействии острия атомно-силового микроскопа на нанотрубку (рис. 141).

В эксперименте нанотрубка располагалась на подложке в контакте с двумя металлическими электродами. Центральная часть нанотрубки свободно провисала над подложкой, так как в этой области подложки предварительно протравляли канавку шириной около 600 нм, так, чтобы нанотрубка могла прогибаться при механическом воздействии острия микроскопа. В процессе измерений записывали временные зависимости возвратно-поступательных перемещений острия микроскопа и сопровождаемые ими вариации электропроводности нанотрубки (рис. 142).

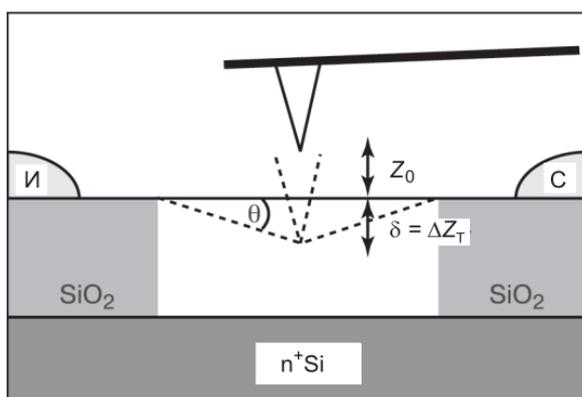


Рис. 141. Схема эксперимента для исследования влияния механической нагрузки на электрические свойства нанотрубки [213]

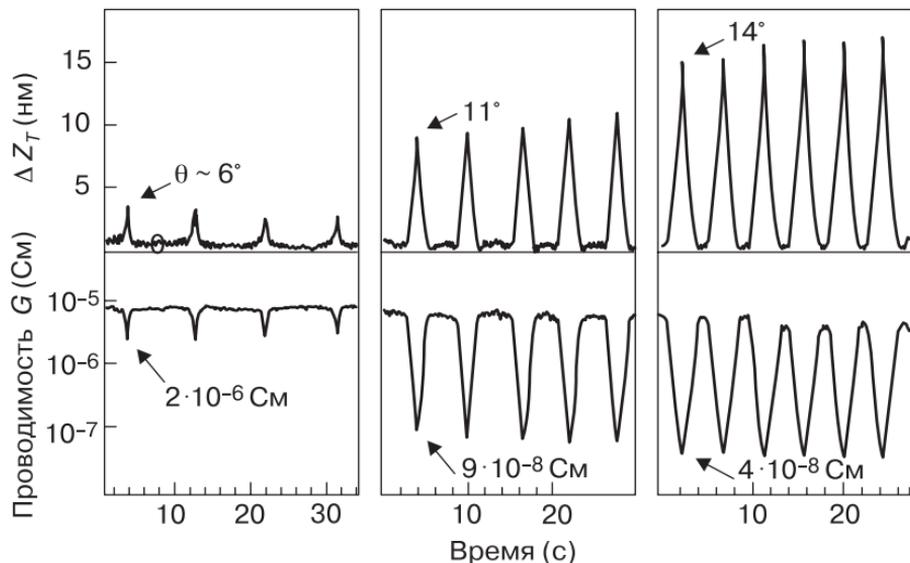


Рис. 142. Смещения острия микроскопа и соответствующие им вариации проводимости нанотрубки. Стрелками показан угол изгиба нанотрубки [213]

Можно видеть, что деформация нанотрубки сопровождается уменьшением проводимости. Вариации проводимости обратимы — при снятии нагрузки полностью восстанавливаются как электрические, так и механические свойства нанотрубки. При $\delta = 80$ нм наблюдается более чем стократное падение проводимости.

Численные расчеты, выполненные в рамках метода молекулярной динамики, свидетельствуют о том, что сильные вариации электропроводности при изгибе нанотрубки обусловлены локальными изменениями гибридизации атомов С в области изгиба с sp^2 на sp^3 .

Изменение электрических свойств нанотрубок под действием механической деформации можно использовать в разнообразных электромеханических устройствах — там, где требуется преобразование механического сигнала в электрический. Простейшим из возможных применений этих эффектов может стать микрофон с активным преобразователем на основе нанотрубок. Это будет самый крошечный «жучок» с отличными частотными характеристиками.

1.5.4. Настраиваемый электромеханический осциллятор

Механические резонаторы являются ключевыми элементами разнообразных устройств — от музыкальных инструментов до кварцевых часов и мобильных телефонов [214–216]. Настраиваемый электромеханический осциллятор, частоту механических колебаний которого можно регулировать по собственному усмотрению, найдет разнообразные применения в нанотехнике, ведь нанотрубки — это идеальные наноструны. Для создания настраиваемого осциллятора предлагают использовать транзистор на нанотрубке, в котором с помощью внешнего электрического поля можно возбуждать механические колебания наноструны с двумя закрепленными концами [215]. Частоту резонансных колебаний такой струны можно варьировать изменением заряда на нанотрубке, определяя частоту при этом с помощью измерений электрических свойств транзистора.

Принципиальная схема такого осциллятора показана на рис. 143. За основу брали полупроводниковые нанотрубки диаметром 1–4 нм, выращенные методом химического осаждения из пара и подвешенные между двумя металлическими (Au/Cr) электродами над канавкой в кварцевой подложке. Вся система погружена в вакуум не хуже 10^{-4} Торр. Для возбуждения и детектирования колебаний нанотрубки использованы эффекты

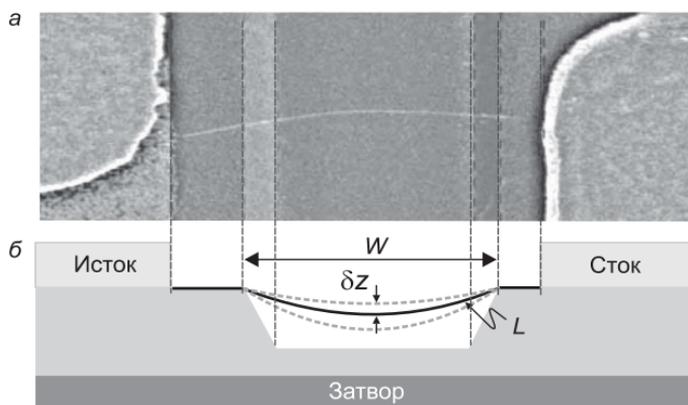


Рис. 143. Изображение нанотрубки на кварцевой подложке с канавкой в контакте с двумя металлическими электродами, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (а), и схема осциллятора (б). Ширина канавки — 1,2–1,5 мкм, глубина — 500 нм [215]

электростатического взаимодействия нанотрубки с электродом затвора, расположенным под нанотрубкой. Под действием потенциала затвора V_3 на нанотрубке возникает заряд, определяемый выражением $q = C_3 V_3$, где C_3 — величина емкости системы «затвор–трубка». Притяжение нанотрубки с индуцированным на ней зарядом к противоположно заряженному затвору приводит к прогибу трубки в направлении затвора. Достаточно большой постоянный потенциал затвора используют для натяжения струны, а сравнительно небольшая изменяющаяся во времени переменная компонента потенциала вызывает появление периодической силы, приводящей нанотрубку в движение. Когда частота переменной составляющей потенциала совпадает с резонансной частотой собственных механических колебаний струны, амплитуда σ_z колебаний струны резко возрастает, что проявляется в изменении проводимости транзистора.

Типичная зависимость тока через транзистор от частоты переменной составляющей потенциала затвора представлена на рис. 144, где видно резкое изменение проводимости вблизи 53 МГц, наложенное на медленно меняющийся фон. В таких устройствах в зависимости от структуры нанотрубки и потенциала затвора резонансные частоты менялись в интервале от 3 до 200 МГц. Рост постоянной компоненты поля затвора всегда приводит к увеличению частоты резонансных колебаний нанотрубки. В некоторых случаях наблюдаются несколько отдельных резонансов, отвечающих различным колебательным модам нанотрубки.

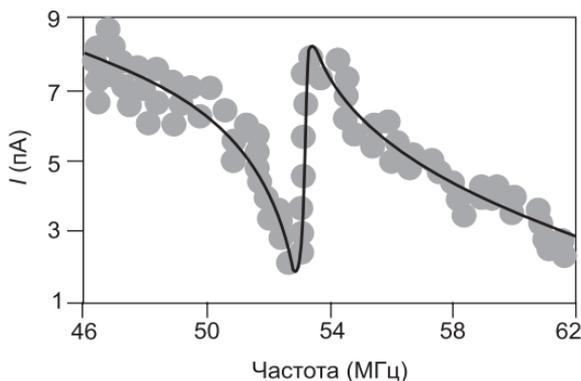


Рис. 144. Резонансные колебания нанотрубки приводят к резкому изменению проводимости транзистора. Сплошная линия соответствует кривой Лоренца [215]

1.5.5. Электрохимический преобразователь электрической энергии в механическую

Прямое превращение электрической энергии в механическую через отклик материала исключительно важно для робототехники; это свойство применяется в оптоволоконных и сенсорных переключателях и т. п. Обычно для этих целей используют сегнетоэлектрические и электрострикционные материалы, а иногда — проводящие полимеры, меняющие структуру при электрохимической интеркаляции. Подобный эффект варьирования геометрии макромолекулы в электрохимической ячейке обнаружен и на нанотрубках [216].

Как известно, инжектирование дырок в графитовый слой сопровождается его небольшим сжатием, а инжектирование электронов — растяжением (изменение длины составляет $\pm 0,5\%$ при номинальном заряде $\pm 0,1|e|$ в расчете на атом углерода). Аналогичные вариации строения, обусловленные изменением заселенности состояний валентной зоны и зоны проводимости, можно ожидать и для нанотрубок. На основе этой идеи предложен вариант электрохимического преобразователя электрического сигнала в механический, в котором нанотрубки служат в качестве погруженного в электролит анода и катода, изменяющих длину при внедрении дырок или электронов (рис. 145).

Для демонстрации эффекта два слоя из одностенных нанотрубок закрепляли с двух сторон на гибкой ленте. Под действием приложенного постоянного напряжения величиной несколько десятых вольта и инжектировании зарядов противоположных знаков за счет укорочения нанотрубок анода и удлинения нанотрубок катода такая двухслойная система изгибается. В диапазоне от $-0,4$ до $0,1$ В деформация пропорциональна напряже-

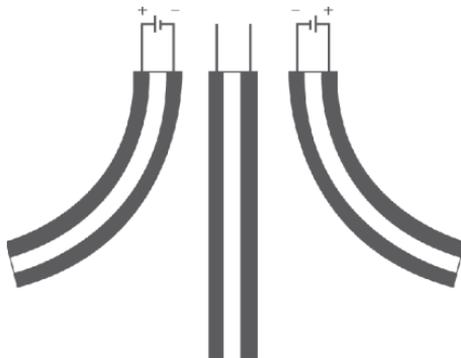


Рис. 145. Слои из одностенных нанотрубок, закрепленные на противоположных сторонах гибкой ленты. В центре — геометрия системы в отсутствие контакта с источником напряжения; слева и справа — отклонения при разной полярности напряжения

нию. При включении ступенчатого переменного напряжения наблюдаются осцилляции с частотой до 15 Гц.

1.5.6. Наномеханические системы на многослойных нанотрубках

Многослойные углеродные нанотрубки имеют структуру из вложенных соосных слоев с расстоянием между ними 0,34 нм, что близко к расстоянию между слоями в графите. Обсудим проекты наномеханизмов, основанных на относительном скольжении или вращении слоев в двустенных и многостенных нанотрубках [217–219]. Заметим, что пока не все они экспериментально реализованы, а потому перечисленные здесь схемы следует рассматривать как направления будущих работ.

Исследования сил взаимодействия между слоями в многостенных нанотрубках с помощью атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о том, что энергия взаимодействия слоев для различных нанотрубок составляет от 22 до 33 мэВ в расчете на атом, что соответствует значениям силы Ван-дер-Ваальса в диапазоне от 0,5 до 20 нН в зависимости от диаметра подвижного слоя.

Из-за слабости сил межслоевого взаимодействия под действием внешних сил отдельные слои могут смещаться. Предложены различные способы управления относительным положением подвижных слоев в нанотрубках. Например, с помощью магнитного поля можно управлять движением внутреннего слоя, заполненного магнитным материалом. Для управления движением подвижного слоя с помощью электрического поля можно зарядить этот слой или создать на нем электрический дипольный момент. Для зарядки подвижного слоя можно использовать и допирование, например, щелочными металлами, которые будут отдавать валентный электрон на углеродную оболочку и тем самым заряжать ее. Электростатические потенциалы на открытых и закрытых концах одностенной нанотрубки существенно различаются; следовательно, если слой сделать открытым с одного конца и закрытым с другого, то он будет обладать дипольным моментом, тогда управлять движением такого слоя можно с помощью неоднородного электрического поля. Можно дополнительно увеличивать дипольный момент слоя за счет адсорбции доноров и акцепторов заряда на противоположных краях слоя. Управлять относительным движением слоев

нанотрубок можно также с помощью наноманипулятора, присоединенного к атомно-силовому микроскопу, или даже с использованием давления нагреваемого газа, заключенного между подвижным и фиксированным слоями, а локальный нагрев газа можно осуществлять, например, с помощью импульсного лазера.

1.5.6.1. Наноболты, наногайки, наноподшипники

Слои нанотрубки соразмерны, если отношение длин элементарных ячеек слоев является рациональной дробью. В случае хиральных нанотрубок слой нанотрубки имеет винтовую симметрию, поэтому энергия взаимодействия слоев также обладает винтовой симметрией. Следовательно, в потенциальном рельефе могут существовать долины, направленные по винтовой линии и аналогичные резьбе на боковой поверхности болта. Двухслойные углеродные нанотрубки с потенциальными рельефами типа резьбы могут быть использованы в наномеханических системах в качестве пары «наноболт–наногайка». Для двухслойных углеродных нанотрубок с несоразмерными слоями глубина резьбы потенциального рельефа и, следовательно, сила, необходимая для срыва резьбы, мала. Наличие дефектов атомной структуры слоев кардинальным образом меняет ситуацию и может приводить к резкому увеличению барьеров. Поэтому для создания прочных соединений наноболтов с наногайками предлагают создавать одинаковые искусственные дефекты в идентичных положениях в большом числе элементарных ячеек в двухслойных углеродных нанотрубках с соизмеримыми слоями.

С другой стороны, бездефектные двухслойные и многослойные нанотрубки с несоразмерной структурой и, соответственно, малыми величинами потенциальных барьеров для относительного вращения и скольжения слоев представляются идеальными наноподшипниками вращения и скольжения.

1.5.6.2. Нанореле

Предложены нанореле, принципиальные схемы которых показаны на рис. 146. В таких нанореле двухслойная нанотрубка присоединена к электроду. Подвижный внутренний слой двухслойной нанотрубки телескопически выдвигается из внешнего слоя под действием электростатической силы F_e и притягивается к электроду 4 ван-дер-ваальсовой силой F_a взаимодействия между внутренним слоем 1 и электродом 4 (включение нанореле-

ле). Когда снимается напряжение, внутренний слой втягивается обратно во внешний слой ван-дер-ваальсовой силой F_w взаимодействия между внутренним и внешним слоями (выключение нанореле). Силой трения F_f для относительного движения несоизмеримых пар слоев можно пренебречь. Электрод 4 может быть либо металлическим, либо также являться однослойной углеродной нанотрубкой. Условием, позволяющим системе работать в качестве реле, является бистабильность — существование двух минимумов потенциальной энергии. Такие реле можно использовать в качестве ячейки оперативной и постоянной памяти.

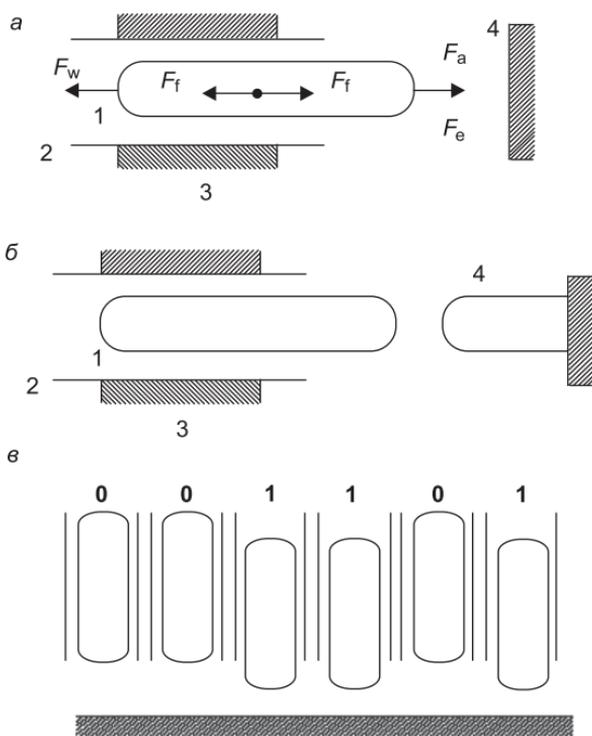


Рис. 146. Схемы электромеханических нанореле на основе двухслойной нанотрубки с плоским металлическим электродом 4 (а) и с электродом 4 в виде углеродной нанотрубки (б), а также пример устройства памяти с логическими 1 и 0 (в) [217]. На а и б: 1 — подвижный внутренний слой; 2 — фиксированный внешний слой; 3 и 4 — электроды

1.5.6.3. Нанорезисторы

Согласно расчетам проводимость фуллерена, помещенного между двумя одностенными нанотрубками двустенной нанотрубки с телескопическими выдвинутыми слоями, может изменяться на несколько порядков при относительном смещении частей наносистемы на расстояние около 1 нм. Предлагают управлять относительным смещением частей обеих этих наносистем и, следовательно, проводимостью нанорезистора с помощью наноактуатора на основе двустенной нанотрубки. В частности, возможно использование пары «наноболт–наногойка» для преобразова-

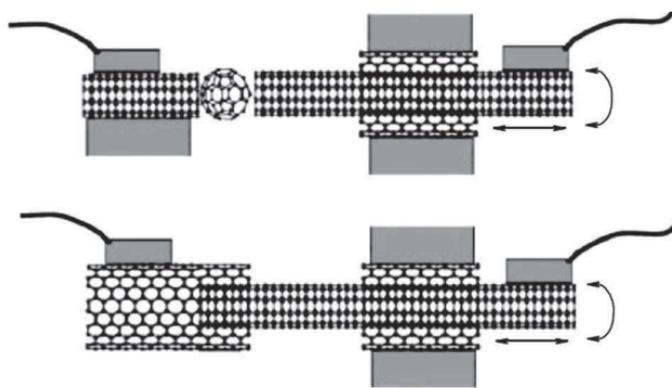


Рис. 147. Принципиальные схемы нанорезисторов на углеродных нанотрубках [217]

ния силы, направленной вдоль оси, во вращение проводящего слоя или силы, создающей момент вращения, в скольжение этого слоя вдоль оси. Принципиальные схемы нанорезисторов, основанных на указанных выше наносистемах, показаны на рис. 147.

1.5.6.4. Электромеханический нанотермометр

Предложен электромеханический нанотермометр, концепция которого основана на взаимодействии и движении слоев углеродных нанотрубок относительно друг друга, а определение температуры осуществляется с помощью измерения проводимости. Положение слоев нанотрубки изменяется при тепловых колебаниях слоев. Вероятность относительного смещения слоев

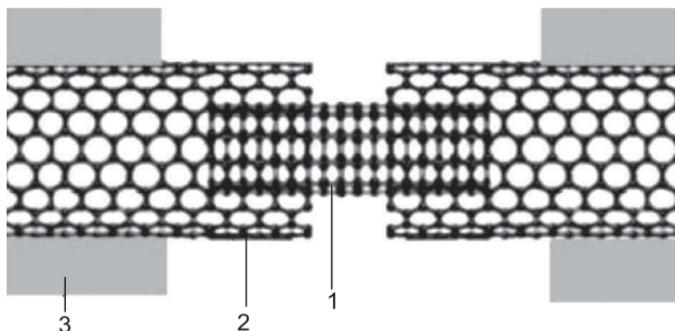


Рис. 148. Схема электромеханического телескопического нанотермометра с подвижным внутренним слоем: 1 — подвижный слой, 2 — фиксированный слой, 3 — электроды [217]

вдоль оси нанотрубки, а значит и ее полная проводимость зависят от энергии взаимодействия слоев и температуры.

Возможная схема электромеханического нанотермометра показана на рис. 148. Как видно, при движении внутреннего подвижного слоя вдоль оси нанотрубки меняется контакт между ней и внешними оболочками. Для реализации такого нанотермометра удобно взять нанотрубку с двумя металлическими слоями типа $(6, 6)@(11, 11)$. Вследствие несовместимости вращательных симметрий слоев, как энергия взаимодействия слоев, так и проводимость должны слабо зависеть от угла поворота подвижного слоя, поэтому проводимость такой системы будет определяться в основном осевым движением внутреннего слоя.

Нанотермометр можно откалибровать с помощью термопары, и поскольку его работа основана на измерении проводимости, может быть достигнута такая же точность измерений, как и у термопары.

1.5.6.5. Наноактуатор

Когда зависимость энергии взаимодействия слоев многослойной углеродной нанотрубки от их относительного положения имеет винтовую симметрию, слои могут быть использованы в качестве пары «наноболт–наногайка». Такую пару можно использовать в наноактуаторе (рис. 149), предназначенном для преобразования поступательной силы, направленной вдоль оси нанотрубки, во вращение слоев.

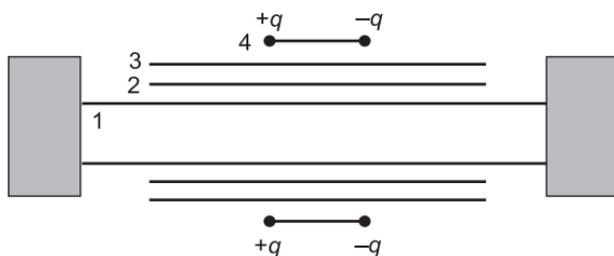


Рис. 149. Схема наноактуатора. Фиксированный слой 1 — статор; слои 2 и 3, вращающиеся совместно, — ротор; слои 3 и 4 являются парой «наноболт-наногойка». Заряды на краях слоя 4 могут быть получены в результате химической адсорбции и использованы для создания поступательного движения нанотрубки с помощью электрического поля [217]

В таком наноактуаторе слой 1 нанотрубки, закрепленный неподвижно, является статором. Слои 1 и 2 представляют собой «напоподшипник» вращения, т. е. для них выполняется условие:

$$E_{\Phi} < E_Z,$$

где E_{Φ} и E_Z — энергетические барьеры для относительного вращения этих слоев и их относительного скольжения вдоль оси нанотрубки соответственно.

Это условие выполняется в том случае, когда слои 1 и 2 являются нехиральными и соизмеримыми, образующими нанотрубку $(n, n)@(m, m)$ или $(n, 0)@(m, 0)$. Для работы наноактуатора желательно, чтобы относительное положение слоев 2 и 3 было фиксированным. Относительное смещение слоев 2 и 3 вдоль оси нанотрубки будет предотвращено, если слой 3 будет нехиральным и соизмеримым со слоем 2. Для того чтобы предотвратить относительное вращение слоев 2 и 3, предлагается создать в слое 3 дефекты атомной структуры. Такие же дефекты, периодически расположенные в идентичных местах элементарных ячеек слоя 3, могут быть использованы для создания пары «наноболт-наногойка» из слоев 3 и 4. Эта пара служит для преобразования силы, приложенной к слою 4 и направленной вдоль оси нанотрубки, во вращение ротора.

1.5.6.6. Наноосциллятор на телескопической структуре

Появилось сообщение о возможности создания на основе нанотрубок очень быстрых телескопических наноосцилляторов. Для

этого используется телескопическая структура из двух одностенных или многостенных нанотрубок, вставленных одна в одну. Внутренняя трубка может скользить относительно окружающих ее трубок с очень малым трением (рис. 150). Показано, что если внутреннее ядро вытянуть из такой трубки, то оно не только возвратится в середину, но и достигнет противоположного конца. В силу исключительно низкого трения внутренняя трубка малой массы будет способна совершать очень быстрые колебательные движения, достигая частоты 1–100 ГГц [217]. Возможно широкое применение этого эффекта, в частности, в наноактуаторах, в оптоволоконных системах для создания сверхбыстрых оптических фильтров.

Сила Ван-дер-Ваальса, которая при телескопическом движении внутреннего слоя втягивает его во внешний, существенно зависит от относительного положения слоев только в случае, когда расстояние между краями слоев имеет порядок межслойного расстояния. При этом частота колебаний с большой амплитудой, которые предполагается использовать в электро-механических системах, сильно зависит от амплитуды. Показано, что из-за трения происходит диссипация энергии колебаний, свободные колебания осциллятора совершаются с увеличивающейся со временем частотой и затухают за время порядка нескольких наносекунд. По этой причине для того, чтобы частота колебаний гигагерцевого осциллятора на основе нанотрубки оставалась неизменной, необходимо поддерживать постоянную амплитуду этих колебаний, например, с помощью направленной вдоль оси слоя внешней гармонической силой с частотой со-



Рис. 150. Модель нанотрубки для наноосциллятора

ответствующей частоте желаемых колебаний осциллятора. Управляющая гармоническая сила может быть приложена к слою-диполю с помощью неоднородного электрического поля.

1.5.6.7. Наномотор

В работе [219] удалось не только сконструировать электромеханический вращательный нанопривод (наномотор) на основе многостенной нанотрубки, но и реализовать устройство. Многостенная нанотрубка здесь служит опорным валом с вращательной степенью свободы, а вращающимся элементом мотора — ротором (R) — является твердая металлическая плоская прямоугольная пластина, которая закреплена перпендикулярно опорному валу (рис. 151). Концы подвешенного опорного вала погружены в электропроводящие анкеры (A1 и A2) на окисленной поверхности кристалла кремния. Узел с плоским ротором окружен тремя электродами статора, два из которых (S1, S2) лежат в плоскости пленки оксида кремния, а третий — управляющий электрод (S3) — погружен под поверхность кремния. В такой системе с помощью четырех независимых сигналов напряжения, приложенных к плоскости ротора и трем электродам, удастся управлять положением, скоростью и направлением вращения плоскости ротора. Напряжение на ротор подается через металлическую многостенную нанотрубку.

Наномотор сконструирован методами литографии. При этом суспензию нанотрубок в 1,2-дихлорбензоле осаждали на подложку из легированного кремния, покрытую тонким слоем SiO_2 . С помощью атомно-силового и сканирующего электронного микроскопов нанотрубку размещали в необходимом положе-

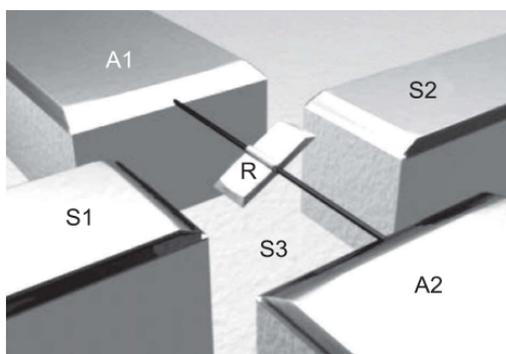


Рис. 151. Схема наномотора [219]

нии. Остальные компоненты мотора — плоские пластины ротора, статоры и электрические контакты из золота и хрома — получены методом электронно-лучевой литографии.

Методами электронной микроскопии установлено, что если приложить к ротору и управляющему статору постоянное напряжение величиной до 50 В, то под действием электростатического взаимодействия слегка асимметричная пластина ротора поворачивается вокруг оси нанотрубки. При выключении напряжения пластина ротора благодаря жесткости нанотрубки быстро возвращается в исходное горизонтальное положение. В такой системе возможны осцилляции резонансных крутильных колебаний с частотами от десятка или сотен мегагерц.

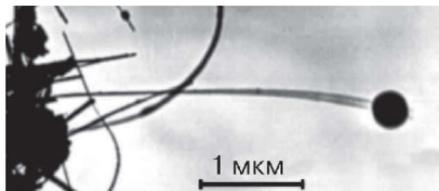
Чтобы обеспечить возможность свободного вращения ротора вокруг оси вала (с помощью реакционного ионного травления или пропусканием через нанотрубку тока достаточно большой величины), авторы [219] разрушали несколько внешних слоев многостенной нанотрубки в области между анкером и ротором. В результате многослойная нанотрубка превращалась в нановал с наноподшипником. После этого, прикладывая напряжение до 4 В поочередно на все три электрода статора, удается поворачивать ротор на произвольный угол. В частности, можно заставить ротор вращаться непрерывно, если подавать на ротор постоянное напряжение $V_R = -V_0$, на статоры S1 и S2 — переменное синусоидальное напряжение с одинаковой частотой, но с противоположной фазой, т. е. $V_{S1} = V_0 \sin(\omega t)$ и $V_{S2} = V_0 \sin(\omega t - \pi)$, а на статор S3 — напряжение $V_{S3} = V_0 \sin(2\omega t + \pi/2)$ с вдвое большей частотой и фазой, смещенной на $\pi/2$. Такая последовательность электрических сигналов создает достаточно сложную временную и пространственную зависимость электростатического потенциала, которая, однако, обеспечивает последовательное притяжение ротора к следующему электроду. Моторчик работает без заметной деградации и износа.

1.5.7. Нановесы

Исследование электромеханических свойств нанотрубок привело к идее создания нановесов на основе углеродной нанотрубки, чувствительных даже к весу вирусов и прочих субмикронных частиц.

К углеродному волокну, сплетенному из нанотрубок, присоединяли золотой проводок. Всю конструкцию крепили на держателе и располагали на расстоянии 5–20 мкм от внешнего

Рис. 152. Под действием груза нанотрубка изгибается и меняется частота ее собственных колебаний [213]



электрода. Подача переменного напряжения на электрод заставляет нанотрубку вибрировать.

Первоначально с помощью просвечивающего электронного микроскопа, снабженного специально сконструированным держателем, исследовалось поведение многостенных нанотрубок при воздействии механического напряжения. Оказалось, что при определенном напряжении трубку можно изгибать почти на 90° . При снятии напряжения трубка восстанавливает свое исходное состояние, т. е. выпрямляется даже после неоднократных изгибов.

Под действием переменного напряжения в трубке возникают резонансные механические колебания, частота которых определяется геометрией трубки и ее упругостью. Трубки резонируют на частотах от сотен кГц до единиц МГц, причем линии механического резонанса у всех трубок очень узкие и строго индивидуальны в зависимости от их толщины, длины, плотности и упругих свойств.

Принцип работы нановесов основан на том факте, что если на нанотрубку положить какой-либо объект, ее резонансная частота уменьшается. Если нанотрубка калибрована (т. е. известна ее упругость), можно по смещению резонансной частоты определить массу частицы (рис. 152).

Например, используя такие весы, удалось измерить массу графитовой частицы, прикрепленной к концу нанотрубки. Она составила 22 фемтограмма ($22 \cdot 10^{-15}$ г). Другого способа точно взвесить такой малый объект вообще не существует. Такие весы могут выручить, если нужно измерить массы, лежащие в диапазоне 10^{-12} – 10^{-15} г.

1.5.8. Нанопинцет

С учетом упругих свойств нанотрубок предложена конструкция простейшего нанопинцета, с помощью которого можно захватывать и переносить кластеры и подобные частицы нанометрового размера [220]. В этом устройстве к двум золотым электродам прикрепляли, как это показано на рис. 153, две многостенные

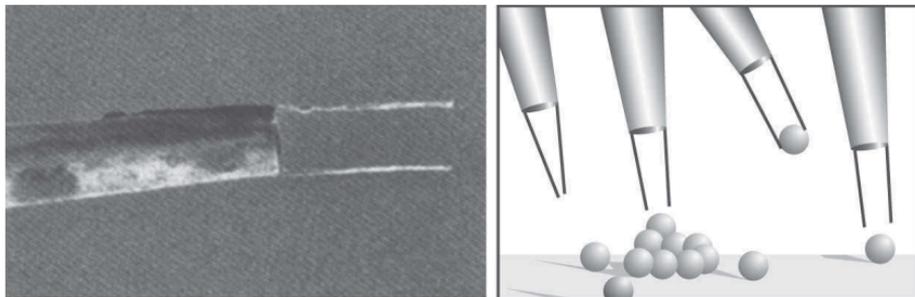


Рис. 153. Нанопинцет; слева внешний вид (шкала 2 мкм), а справа принцип действия [220]

нанотрубки диаметром 20–50 нм и длиной 4 мкм. При подаче напряжения нанотрубки заряжаются, они начинают медленно изгибаться под действием сил электростатического притяжения, а их концы сближаться. По достижении порогового значения напряжения (8,5 В) нанотрубки резко изгибаются, и между двумя нанотрубками возникает контакт. При этом между концами нанотрубок можно зажать наночастицу.

Жесткость такой системы определяется длиной и толщиной нанотрубки; их можно подобрать таким образом, что при выключении напряжения концы нанотрубок разойдутся и наночастица высвободится. Очевидно, что с помощью такого нанопинцета можно измерять и электрические свойства отдельного кластера, варьируя напряжение в системе, если наночастица зажата между двумя проводящими нанотрубками, используемыми в качестве электродов.

Нанопинцет можно использовать и как электромеханический нанопереключател, так как при контакте между нанотрубками цепь замыкается. Состояния без тока и с током в цепи можно использовать для обозначения логических нуля и единицы. (Расчеты, основанные на рассмотрении упругих свойств нанотрубок, показали, что между двумя нанотрубками диаметром 10 нм и длиной 5 мкм контакт произойдет при напряжении всего 0,1 В.)

1.5.9. Нанотрубки для атомных силовых микроскопов

Нанотрубки сочетают ряд свойств, благодаря которым они могут использоваться для создания уникального острия для

атомно-силового микроскопа [221, 222]. Исключительно большое отношение длины к диаметру нанотрубки позволяет изучать с помощью такого микроскопа, например, структуру глубоких трещин в микроэлектронных устройствах. Благодаря способности нанотрубки упруго складываться при механической нагрузке, такое острие оказывается достаточно устойчивым по отношению к механическому разрушению, и в то же время его давление на исследуемую поверхность ограничено, что может быть особенно важно при изучении биологических систем.

Совершенно новые возможности открываются при использовании в атомно-силовой микроскопии химически модифицированных нанотрубок со специально подобранными функциональными группами на конце острия. В этом случае удается картировать не только рельеф поверхности исследуемого образца, но и химический состав поверхности.

В экспериментах с химически модифицированным острием использовали многослойную нанотрубку, которую закрепляли на золотой пирамидке кремниевого кантилевера микроскопа. Острие нанотрубки укорачивали в кислородсодержащей атмосфере, прикладывая напряжение между нанотрубкой и поверхностью слюды с напыленным на ней слоем ниобия. При этом образуется открытый (без шапки) конец нанотрубки, заканчивающийся карбоксильной ($-\text{COOH}$) группой. Важно, что при желании методами органической химии карбоксильную группу можно заместить на другие функциональные группы. Например, для того чтобы заменить карбоксильную группу на амидную, достаточно погрузить карбоксилированное острие в раствор бензиламина или этилендиамина (рис. 154).

Как известно, карбоксильная группа гидрофильна, она хорошо связывается с водой и полярными, например, кислородсодержащими органическими соединениями, а амидная группа — гидрофобная, что способствует более сильному межмолекулярному связыванию с электронейтральными молекулами или с неполярными углеводородными хвостами органических соединений. Эти различия обуславливают существенную разницу энергий взаимодействия карбоксилированного и амидированного острия с поверхностями образцов разного химического состава, т. е. острие атомно-силового микроскопа, оснащенное нанотрубкой со специальным образом выбранной химической группой, становится химически чувствительным.

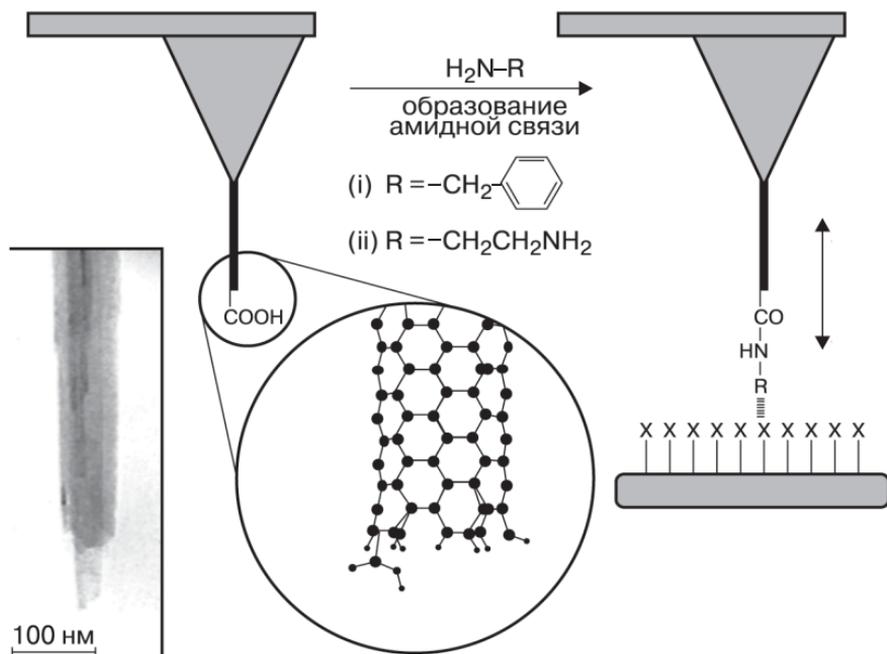
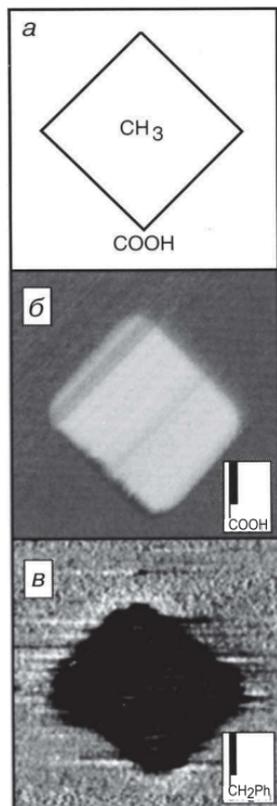


Рис. 154. Нанотрубка с функциональной химической группой как острое кантилевера сканирующего атомно-силового микроскопа. Карбоксилирование осуществляется окислением нанотрубки, амидирование — реакцией с аминами. Показано также движение острия при определении энергии взаимодействия (адгезии) функциональной группы с поверхностью образца [221]

Пример химически чувствительного изображения поверхности приведен на рис. 155. Образец для демонстрации метода — самоорганизующиеся мономолекулярные слои гексадекадиола (квадраты со стороной 16 мкм) и 16-меркаптогексадекановой кислоты (окружение), характеризующиеся внешними группами COOH и SH , соответственно. Монослои имеют одинаковую толщину и потому топографически неразличимы. Тем не менее, удастся получить их изображение с помощью нанотрубок, заканчивающихся карбоксильной и амидной группами. Более сильному взаимодействию (адгезии) соответствуют более темные участки.

С помощью зонда с химически модифицированной нанотрубкой можно исследовать биологически важные системы в нанометровом масштабе, например, определять силу связи между рецепторами и лигандами. Эта возможность продемонстрирова-

Рис. 155. Химически чувствительное изображение поверхности [221]: *a* — схема поверхности; *б* — изображение, полученное с помощью карбоксилированной нанотрубки; *в* — то же для случая нанотрубки с концевой фенильной группой



на на примере взаимодействия между биотином (лиганд) и стрептавидином (рецептор). Для этого к острию нанотрубки посредством образования амидной связи был ковалентно присоединен 5-(биотинамидо)пентамин. По легкости движения зонда относительно поверхности с иммобилизованным стрептавидином силу лиганд-рецепторного взаимодействия удалось оценить в 200 пН (рис. 156).

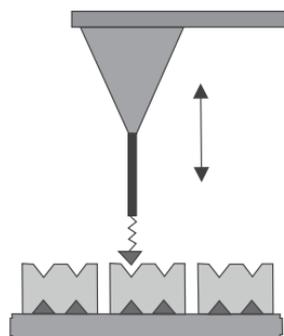


Рис. 156. Острие нанотрубки с лигандом как зонд для определения взаимодействия между лигандом и рецептором (рецепторы закреплены на подложке) [221]

Таким образом, использование химически модифицированных нанотрубок в атомно-силовой микроскопии — путь к созданию зондов с четко выраженными химическими характеристиками. В перспективе — присоединение каталитических частиц (например, комплексов переходных металлов или ферментов) к нанотрубочному острию микроскопа, что позволит создавать или модифицировать структуру на уровне отдельных молекул.

1.5.10. Наносенсор для потока жидкости

В 2001 г. была высказана идея о том, что в металлической нанотрубке, погруженной в движущуюся жидкость, должен генерироваться электрический ток [223]. Был предложен механизм, согласно которому генерация напряжения и тока в нанотрубке обусловлена передачей импульса от молекул перемещающейся жидкости акустическим фононам нанотрубки, которые, в свою очередь, за счет эффектов электрон-фононной связи захватывают свободные носители заряда. В случае полярных жидкостей и ионных растворов к возникновению напряжения и тока в нанотрубке может привести также прямое рассеяние свободных носителей заряда на флуктуациях кулоновского потенциала ионов и полярных молекул потока жидкости благодаря асимметрии этого потенциала, возникающей вследствие градиента скорости движения частиц на границе нанотрубка–жидкость.

На рис. 157 приведена схема установки, которая была использована для проверки этих представлений вместе с экспериментальными данными для воды [224]. В сенсоре использованы жгуты из одностенных нанотрубок со средним диаметром 1,5 нм, находящиеся в контакте с двумя металлическими электродами. Размер сенсора в направлении потока — 10^{-3} м. Можно видеть, что даже при очень низкой скорости движения воды ($5 \cdot 10^{-6}$ м/с) в системе генерируется напряжение величиной 0,65 мВ. Возрастание скорости движения жидкости сопровождается ростом напряжения, пропорциональным логарифму скорости.

Величина индуцированного напряжения возрастает с увеличением ионной силы жидкости. Например, в случае 1,2 М водного раствора HCl при скорости 10^{-4} м/с напряжение в 5 раз больше, чем для воды. Использование менее полярной жидкости, например метанола вместо воды, сопровождается падением напряжения (десятикратным при скорости $(6 \cdot 10^{-4})$ м/с). Влияние вязкости жидкости довольно слабое. На многостенных нанотруб-

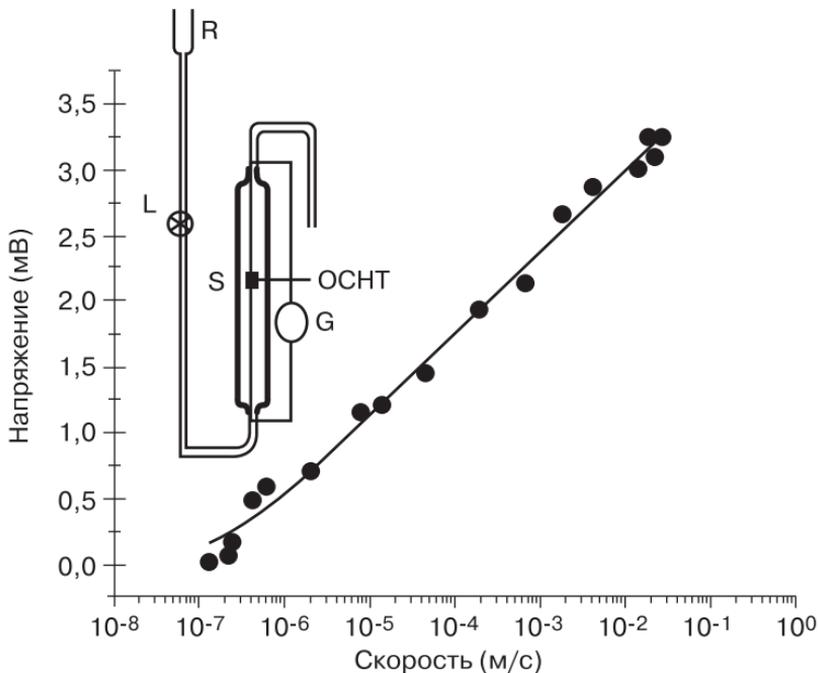


Рис. 157. Схема установки и зависимость индуцированного напряжения от скорости движения потока воды относительно нанотрубки. R — резервуар, L — счетчик потока воды, S — цилиндрическая стеклянная камера с одностенной нанотрубкой (OCHT), G — вольтметр [224]

как эффект выражен более слабо, очевидно, из-за того, что в контакте с жидкостью находится лишь внешний слой, а на графите он вообще не наблюдается — важна одномерная структура. Высокочувствительный наносенсор для определения скоростей потока жидкостей может найти применение, например, в биомедицинских исследованиях.

1.5.11. Радио на нанотрубке

С использованием электромеханических и эмиссионных свойств углеродных нанотрубок на их основе создан работающий радиоприемник, который питается от источника постоянного тока, работает в коммерческом диапазоне 40–400 МГц и способен воспроизводить человеческий голос и музыку. Заметим, что уже более ста лет радио оказывает огромное влияние на цивилизацию, а развитие радиопередающих и принимаю-

щих устройств и возможности их применения определяются уровнем доступных технологий. Можно ожидать, что создание радио на нанотрубке приведет к радикально новым применениям, например, к радиоуправляемым устройствам столь малого размера, что они могут быть размещены в кровеносных сосудах.

Чтобы понять, как работает радиоприемник на нанотрубке, необходимо вспомнить конструкцию обычного радиоприемника, который включает в себя четыре основных элемента: антенну, устройство настройки (тюнер), усилитель и демодулятор (рис. 158). Антенна принимает входящие радиосигналы, затем тюнер фильтрует поступающие сигналы, выбирая область интересующих нас частот или канал. Соответственно на усилителе происходит усиление полученного обычно слабого сигнала. Наконец, на демодуляторе из высокочастотного радиосигнала извлекается низкочастотный информационный сигнал, который и передается на громкоговоритель (или записывающее устройство).

На рис. 159 показана схема радиоприемника на нанотрубке. Нанотрубка закреплена на катоде в направлении анода. Оба электрода и нанотрубка находятся в вакууме ниже 10^{-7} Торр. Приложенное напряжение отрицательно заряжает острие нанотрубки (по оценкам, на острие около двухсот избыточных электронов), благодаря чему она становится чувствительной к колебаниям внешнего электромагнитного поля, осцилляции которого вызывают колебания нанотрубки, существенные лишь в том случае, когда частота колебаний поля совпадает с частотой собственных механических колебаний трубки.

Частота собственных колебаний нанотрубки зависит от ее длины — чем короче нанотрубка, тем больше частота колебаний (рис. 160, *a*), поэтому для грубой настройки такого радио нанотрубку укорачивают. Для этого через нее пропускают дос-

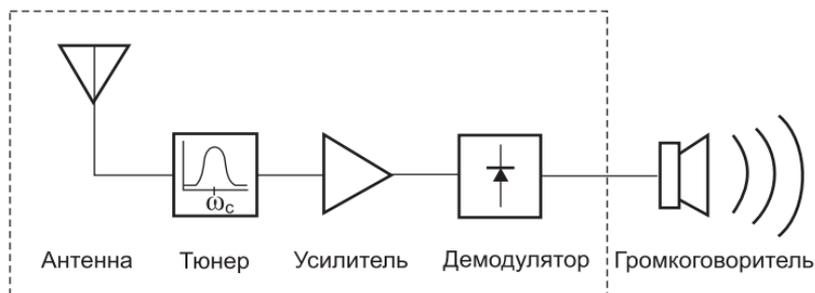


Рис. 158. Блок-схема радиоприемника [225]

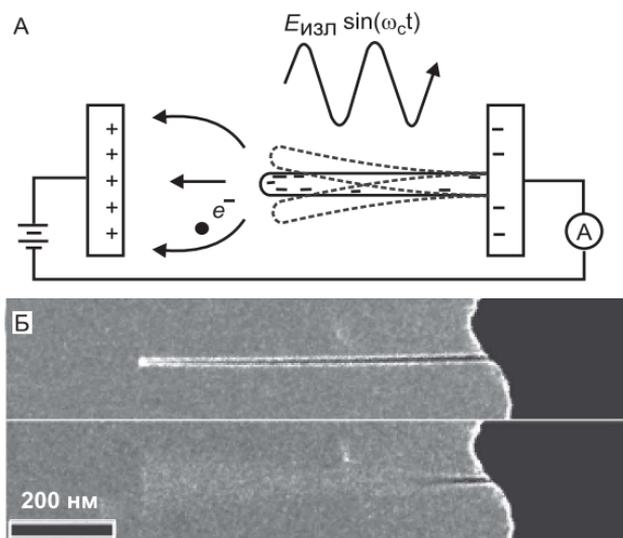
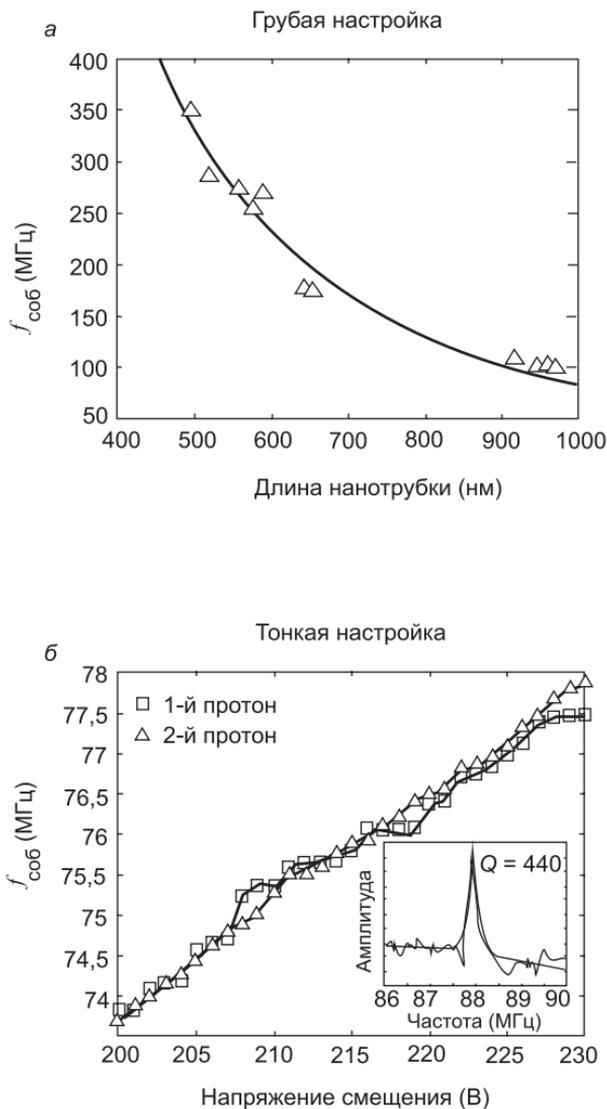


Рис. 159. (А) Схема радио на нанотрубке (длина нанотрубки — 500 нм, радиус — 5 нм, напряженность поля — 10^8 В/см). (Б) Снимки такого устройства, полученные с помощью электронного трансмиссионного микроскопа: вверху — нанотрубка находится не в резонансе с излучением передатчика (белая точка на острие нанотрубки — избыточный электронный заряд); внизу — нанотрубка в резонансном состоянии, когда собственные механические колебания совпадают по частоте с колебаниями электромагнитного поля (изображение нанотрубки размазано из-за ее колебаний) [225]

таточно большой эмиссионный ток, при котором начинается испарение атомов углерода на конце нанотрубки.

Если для приема сигнала и настройки на частоту передатчика используются электромеханические свойства, то для его усиления и демодуляции используются замечательные эмиссионные свойства нанотрубки. В отсутствие колебаний нанотрубки под действием приложенного к электродам напряжения в системе возникает постоянный эмиссионный ток. Механические резонансные колебания нанотрубки модулируют этот ток, который легко детектируется как электрический сигнал. Поскольку ток полевой эмиссии питается входящей электромагнитной волной и внешним источником напряжения (батарея), то происходит усиление радиосигнала. Такой радиоприемник позволяет принимать сигнал радиопередатчика в обычных FM- и AM-режимах.



1.5.12. Нановесы с атомным разрешением

Традиционно измерение массы молекул или атомов проводят с помощью масс-спектрометров, главные недостатки которых заключаются в громоздкости оборудования и необходимости ионизации исследуемого вещества, что может быть иногда неприемлемо (например, если ионизация сопровождается разрушением изучаемых молекул). Описанное выше радио на нанотрубке удалось приспособить для взвешивания частиц атомных размеров [226].

В разд. 1.5.7 уже отмечалось, каким образом электромеханические свойства нанотрубок можно использовать для взвешивания субмикронных частиц с массой порядка 10^{-15} г. Чтобы повысить чувствительность подобных нановесов, необходимо, очевидно, повысить точность определения вариаций частоты колебаний нанотрубки при присоединении к ней посторонней (взвешиваемой) частицы. С одновременным учетом электромеханических и эмиссионных свойств нанотрубок удалось создать компактный сенсор масс с атомной чувствительностью, который работает при комнатной температуре, не требует ионизации взвешиваемых частиц и позволяет определить массу даже отдельных атомов, т. е. частиц с массами меньшими на девять порядков. Принципиальная схема такого сенсора масс приведена на рис. 161.

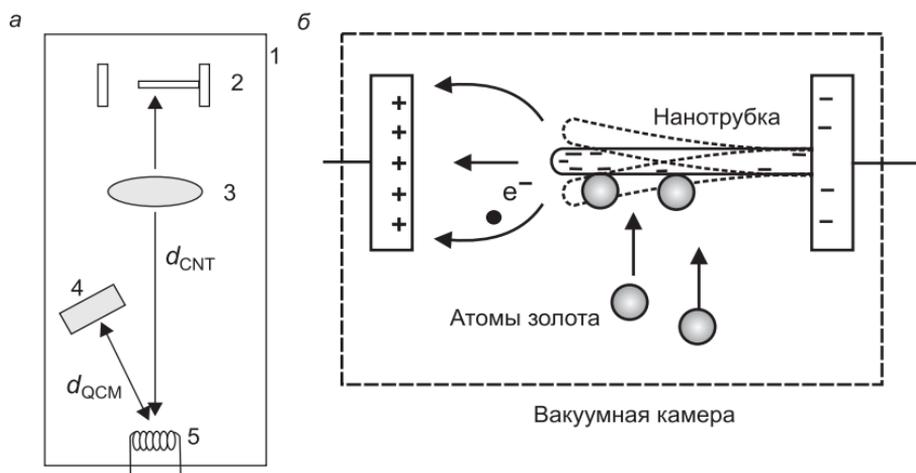


Рис. 161. Схема атомного сенсора массы (а) и более подробная схема вакуумной камеры 1 с нанотрубкой и парами исследуемого вещества — золота (б) [226]: 2 — нанотрубка с электродами, 3 — заслонка, 4 — кварцевые микровесы, 5 — испаритель золота

Основным элементом таких нановесов является вакуумная камера с закрепленной на катоде двустенной нанотрубкой, которая используется в качестве механического резонатора, частота собственных колебаний которого определяется геометрией нанотрубки и ее массой. На электроды подается напряжение, достаточное для эмиссии электронов из нанотрубки. Для доставки в камеру исследуемого вещества (в [226] это были пары золота) использовали нагретую вольфрамовую нить, расположенную на расстоянии $d_{\text{CNT}} = 50,2$ см от нанотрубки. С помощью заслонки регулируют поток попадающих в резонатор атомов золота. Кварцевые микровесы, расположенные на расстоянии $d_{\text{QCM}} = 12,8$ см от вольфрамовой нити перпендикулярно направлению испарения взвешиваемых частиц, используются для контроля равномерности испарения и постоянства потока частиц золота.

Когда нанотрубка адсорбирует атомы или молекулы, изменение ее массы вызывает сдвиг частоты ее собственных колебаний. Величина сдвига зависит от массы и расположения адсорбированных частиц на нанотрубке. Для прецизионного измерения частоты колебаний нанотрубки использован принцип нанорадиоприемника. Передающая станция излучает электромагнитные волны определенной частоты. Когда эта частота совпадает с частотой механических колебаний свободной или нагруженной нанотрубки (резонанс), эмиссионный ток резко изменяется, что фиксируется с помощью электрических измерений.

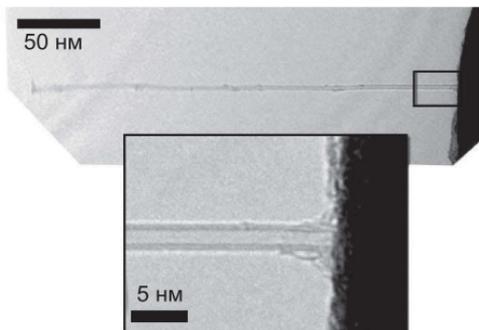
Закрепленная на катоде нанотрубка по форме представляет собой консольную балку (рис. 162). Если адсорбируемая масса Δm распределяется вдоль длины нанотрубки равномерно, то по сдвигу частоты Δf (разница между конечной и начальной частотами) можно рассчитать Δm с помощью формулы:

$$\Delta m = -\frac{2m_0}{f_0} \Delta f,$$

где f_0 и m_0 — начальные частота колебаний и масса нанотрубки соответственно.

Из приведенной формулы нетрудно видеть, что сдвиг частоты колебаний будет большой, а чувствительность резонатора — высокой, если масса маленькая, а частота колебаний большая. Двухстенная нанотрубка для этого идеально подходит. По изображению использованной нанотрубки, полученному в электронном трансмиссионном микроскопе (рис. 162), ее внутренний

Рис. 162. Полученное просвечивающим электронным микроскопом изображение двустенной углеродной нанотрубки, по которому можно рассчитать ее массу [226]



и внешний диаметр оценены в 1,75 и 2,09 нм, длина в 254 нм и масса в $2,33 \cdot 10^{-21}$ кг (рис. 162).

В динамике работа сенсора массы выглядит так. С помощью кварцевых микровесов при закрытой заслонке исследователи убеждались в постоянстве массового потока атомов золота, испаряющихся с вольфрамовой нити. После этого заслонку открывали, позволяя небольшому количеству атомов достичь углеродной нанотрубки. Далее заслонка закрывалась, и спустя некоторое время эксперимент повторялся. Результаты опыта представлены на рис. 163, из которого видно, что при поступлении паров золота в камеру частота собственных колебаний нанотрубки уменьшается.

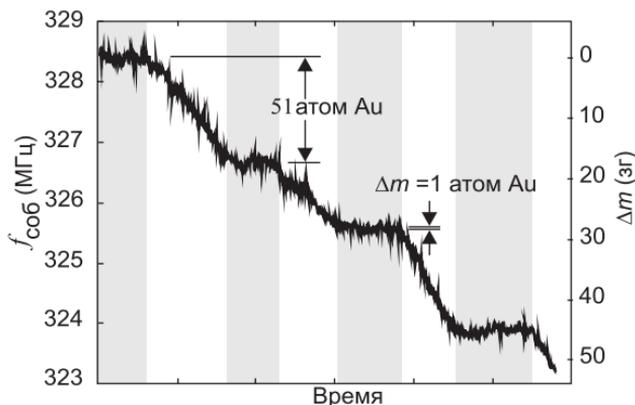


Рис. 163. Изменение частоты механических колебаний углеродной нанотрубки со временем в результате привеса Δm . Серые полосы соответствуют временным интервалам, когда затвор закрыт и не пропускает атомы золота в резонатор, белые полосы — открытому состоянию затвора, когда атомы золота достигают поверхности нанотрубки [226]

По известной массе атомов золота и сдвигу резонансной частоты установлено, что во время первого открытия заслонки углеродная нанотрубка «вобрала» в себя 51 атом золота (см. рис. 163). Можно видеть, что частота резонанса слабо осциллирует, даже когда заслонка закрыта, а поглощения частиц нанотрубкой не происходит. Эти мелкие осцилляции (массовый шум) связаны со статистическими флуктуациями поглощения атомов золота углеродной нанотрубкой. Тем не менее, полученные в [226] оценки показывают, что величина неконтролируемого шума составляет менее половины от массы атома золота, поэтому прибор способен почувствовать присоединение к нанотрубке даже единичного атома, масса которого таким образом может быть определена.

1.6. Адсорбционные свойства

1.6.1. Хранение водорода

Прогресс в использовании водорода как экологически чистого источника энергии зависит от решения проблемы доступного и дешевого способа его хранения. Многие эксперименты указывают, что эффективной средой для хранения водорода могут стать углеродные нанотрубки [227–233]. Продемонстрировано хранение водорода в одностенных нанотрубках при комнатной температуре.

Нанотрубки синтезировали в дуговом разряде с использованием в качестве среды водорода (вместо более привычного гелия или азота), в качестве катализаторов — Ni, Co и Fe, а в качестве ускорителя роста — FeS. Средний размер отдельных одностенных нанотрубок составлял 1,85 нм, жгутов из одностенных нанотрубок — 20 нм. Содержание одностенных нанотрубок в полученном материале оценивается в 50–60% (остальное — в основном частицы катализаторов).

Адсорбция водорода при комнатной температуре и давлении водорода 100 атм достигает 4,2% масс., что соответствует атомному соотношению H/C 0,52, причем в течение первых 60 мин поглощается до 70% водорода. При десорбции около 80% адсорбированного водорода освобождалось воспроизводимым образом при нормальном давлении и комнатной температуре, что указывает на высокую эффективность использования одностенных нанотрубок в качестве накопительной среды для водорода.

Еще более успешные результаты получены при использовании жгутов однослойных нанотрубок строения (10, 10) с диаметром 1,3 нм, синтезированных методом лазерного распыления кристаллического графита в присутствии металлических катализаторов. Диаметр жгутов варьировался в диапазоне от 6 до 12 нм. С целью разрыхления плотной гексагональной структуры жгуты помещали в диметилформамид и в течение 10 ч подвергали ультразвуковой обработке. Полученный таким образом материал обладал удельной поверхностью 285 м²/г. Заполнение нанотрубок водородом проводили при давлениях газа 160 бар (при температуре 300 К) и 130, 70, 4,5 и 0,5 бар (при 80 К). Максимальная степень заполнения достигалась при 80 К и составила 8,5% масс., что соответствует отношению атомов H/C, близкому к единице. Это рекордный результат для всех материалов на основе углерода, используемых в настоящее время для хранения водорода.

Конструкция накопительных систем может быть значительно упрощена, благодаря отмеченной в эксперименте способности нанотрубок отдавать накопленный водород при давлениях, близких к тем, при которых они заполнялись [234].

Хорошей средой для хранения водорода оказались и многослойные нанотрубки, синтезированные методом химического осаждения при температурах 1050–1150 °С с использованием бензола в качестве водородсодержащего вещества и ферроцена в качестве катализатора. Последующая очистка образцов осуществлялась с помощью центрифугирования, промывки раствором соляной кислоты и термообработки на воздухе при 500 °С. Полученные таким образом нанотрубки имели диаметр 4–7 нм. После очистки материал прессовали при давлении 600 атм для получения образцов с плотностью 0,47 г/см³. Перед проведением экспериментов по сорбции водорода образцы прогревали в атмосфере аргона до 1000 °С для удаления кислородсодержащих групп, присоединяемых к поверхности нанотрубок в процессе термообработки на воздухе и при хранении.

Заполнение нанотрубок водородом проводили в течение 12 ч при давлении водорода 150 атм. В результате удельное количество адсорбированного водорода достигло 6,5% масс., что соответствует удельной емкости образца 31,6 кг/м³.

Эксперимент показал, что тщательная очистка образцов приводит к трехкратному увеличению поглощаемого водорода. В то же время режим прессования материала не оказывает существенного влияния на их сорбционные свойства. Считается,

что возможная роль очистки образцов сводится к открытию головок нанотрубок, способствующему более эффективному проникновению водорода в их внутренние полости.

1.6.2. Нанофильтр

Углеродные нанотрубки нашли еще одно применение — для очистки питьевой воды от свинца. В эксперименте были использованы углеродные нанотрубки, синтезированные с никелевым катализатором. Растворением нитратов свинца в воде были приготовлены растворы с различной концентрацией свинца и различной кислотностью (рН 3, 5 и 7). Эксперименты показали, что сорбционная емкость нанотрубок во всех случаях существенно выше, чем у активированного угля, и эффективность сорбции можно увеличить обработкой образцов азотной кислотой. Кроме того, установлено, что эффективность удаления ионов свинца из раствора сильно зависит от кислотности раствора, возрастая по мере увеличения рН. Таким образом, в перспективе, с увеличением объема производства углеродных нанотрубок, они могут занять место многих используемых ныне сорбентов.

Предлагают и другие применения углеродных нанотрубок в качестве фильтров. Известно, что допустимой концентрацией фтора в питьевой воде обычно считается величина в диапазоне 0,5–1,5 мг/л. Ее превышение неблагоприятно влияет на метаболизм кальция и фосфора в организме человека. К сожалению, во многих местах Земли концентрация ионов фтора в подземных водах превышает допустимые величины, например, из-за влияния сточных вод от различных производств. Существуют разные методы очистки питьевой воды от избыточного фтора, в том числе адсорбционные. В качестве адсорбента чаще всего используется активированный оксид алюминия (Al_2O_3), который имеет высокую емкость и селективность. Однако оптимальная емкость активированного оксида алюминия обеспечивается только в условиях $pH < 6$ (т. е. в слабокислых средах), что ограничивает его практическое применение. Желательно подобрать адсорбент, активно работающий и в нейтральной среде, т. е. при значении $pH \sim 7$. Оказалось, что и здесь могут помочь углеродные нанотрубки, если их использовать как носители для Al_2O_3 [235].

Образцы аморфного оксида алюминия на углеродных нанотрубках получают нагревом смеси $Al(NO_3)_3$ и нанотрубок при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере азота в течение 2 ч. При этом нитрат алюминия разлагается с образованием оксидов алюминия и азота. Из-

мерения адсорбции показали высокую эффективность такого адсорбента при pH 5,0–9,0. Его сорбционная емкость для ионов фтора существенно выше, чем у используемых в настоящее время сорбентов.

1.6.3. В борьбе с ядами

Диоксины входят в число наиболее опасных и стойких экотоксикантов. Их присутствие в окружающей среде может вызывать онкологические заболевания, они отрицательно влияют на иммунную и эндокринные системы, на развитие плода, раздражают кожу, поражают печень. В окружающую среду диоксины попадают преимущественно при сжигании органических соединений в мусоросжигательных печах, причем не только промышленных, но и бытовых.

Начиная с 1991 г., для нейтрализации диоксинов от мусоросжигательных печей стали использовать активированный уголь. Однако из-за чрезвычайно высокой токсичности диоксинов даже в малых дозах, такая очистка недостаточна, требуется более глубокая.

В экспериментах с нанотрубками обнаружилось, что они являются более эффективными сорбентами для удаления диоксинов [236]. Эксперименты проводились на нанотрубках, синтезированных методом каталитического разложения метана с последующей обработкой в азотной кислоте. В области низких концентраций (которые в данном случае и представляют практический интерес) количество диоксида, адсорбированного на углеродных нанотрубках, оказалось во много раз выше, чем для активированного угля. Устойчивость углеродных нанотрубок в окислительной среде делает возможной регенерацию сорбента при высоких температурах.

1.7. Капиллярные эффекты

Чтобы наблюдать капиллярные эффекты [237–240], необходимо раскрыть нанотрубки, то есть удалить их верхнюю часть — крышечки. Один способ удаления крышечек заключается в отжиге нанотрубок при температуре 850 °С в течение нескольких часов в потоке углекислого газа. В результате окисления около 10% всех нанотрубок оказываются открытыми. Другой путь разрушения закрытых концов нанотрубок — выдержка в концентрированной азотной кислоте в течение 4,5 ч при температуре

240 °С. В результате такой обработки раскрывается 80% нанотрубок.

Капиллярные явления в углеродных нанотрубках впервые экспериментально наблюдались как эффект втягивания расплавленного свинца внутрь нанотрубок. Диаметр самого тонкого свинцового провода внутри нанотрубок составлял 1,5 нм.

Исследования капиллярных явлений обнаружили связь между величиной поверхностного натяжения жидкости и возможностью ее втягивания внутрь канала нанотрубки. Оказалось, что жидкость проникает в канал нанотрубки, если ее поверхностное натяжение не выше 200 мН/м. Поэтому для ввода некоторых веществ внутрь нанотрубок используют растворители с низким поверхностным натяжением. Например, для ввода в канал нанотрубок некоторых металлов их растворяют в концентрированной азотной кислоте, поверхностное натяжение которой невелико (43 мН/м). Растворы нитратов вводят в нанотрубки. Затем проводят отжиг образцов при 400 °С в течение 4 ч в атмосфере водорода, что приводит к восстановлению металла. Таким образом, были получены нанотрубки, содержащие внутри себя никель, кобальт и железо.

1.8. Нанотрубки для композитов

1.8.1. Механические и тепловые свойства

Обнаруженные в экспериментах замечательные механические свойства и высокая теплопроводность изолированных одностенных и многостенных нанотрубок, а также достижения в синтезе, позволяющие получать достаточно большие их количества, открывают перспективы применения нанотрубок в композитах с целью создания новых материалов с высокой теплопроводностью [240–244].

Интересными оказались механические и тепловые свойства композита на основе эпоксидной смолы, в котором ориентированные случайным образом одностенные нанотрубки диспергированы равномерно на микронном уровне. Даже небольшая фракция нанотрубок в эпоксидной матрице значительно улучшила ее термические свойства. Так, добавление всего 1% масс. неочищенных нанотрубок привело к увеличению теплопроводности на 70% при 40 К и на 125% при комнатной температуре. Влияние таких же добавок углеродных волокон, имеющих го-

раздо больший диаметр (~200 нм), в три раза слабее. Добавление нанотрубок улучшает также и механические свойства композитов. Твердость композита монотонно увеличивается и при содержании нанотрубок всего 2 масс. % в три с половиной раза превышает твердость исходного эпоксиды. Используя ориентированные нанотрубки, можно создать композиты с анизотропными тепловыми и механическими свойствами.

Считается, что в числе первых коммерческих применений нанотрубок может оказаться их добавление в краски или пластмассу для придания этим материалам свойств электропроводности. Это позволит заменить в некоторых изделиях металлические детали полимерными. Проводящие полимерные покрытия с примесью углеродных нанотрубок могут использоваться для отвода статического электричества или поглощения сигнала радара.

Нанотрубки могут повышать износостойкость материалов [243]. Исследованы, например, трибологические характеристики (прочность при трении) синтезированного методом электроосаждения покрытия из никелевой матрицы, упрочненной углеродными нанотрубками. Установлено, что введение нанотрубок в никелевую матрицу приводит к снижению коэффициента трения и существенно улучшает износостойкость покрытия. Износ покрытий «нанотрубки-Ni» в 4 раза меньше, чем у углеродистой стали, и в 2 раза меньше по сравнению с покрытиями из чистого никеля.

1.8.2. Композиты для твердотельных сенсоров

Важным элементом систем обнаружения и измерения концентрации в воздухе ядовитых и взрывоопасных газов являются твердотельные сенсоры, характеризующиеся простотой изготовления, линейностью градуировки, многократностью действия и низкой стоимостью. Простейшие твердотельные сенсоры газов представляют собой поликристаллы металлооксидных полупроводников (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , TiO_2 и др.) в виде керамики, толстых или тонких (толщиной менее 1 мкм) пленок [244]. В микрокристаллах, например типа $n\text{-SnO}_2$, влияние кислородных вакансий приводит к обеднению поверхностного слоя и к увеличению его сопротивления по сравнению с объемной частью кристалла. При взаимодействии молекул газов-восстановителей (доноров электронов) с поверхностными

состояниями вакансий кислорода количество свободных электронов вблизи поверхности увеличивается, а поверхностное сопротивление уменьшается пропорционально концентрации адсорбированных молекул газа. Очевидно, что газовая чувствительность будет тем больше, чем больше доля сопротивления поверхности кристалла в его общем сопротивлении. Поэтому понятно, что уменьшение размеров зерен поликристалла ведет к увеличению чувствительности сенсорных слоев к газам. Получить наноструктурированную пленку сенсора газов можно за счет внедрения в нее углеродных нанотрубок — наноразмерных объектов, не взаимодействующих с металлооксидом и позволяющих создавать наноразмерные неоднородности в матрице сенсорного материала. Для таких применений важна также высокая термическая устойчивость нанотрубок — до 750 °С на воздухе.

Например, тонкопленочный сенсор газов на основе нанокompозита SnO₂ с одностенными углеродными нанотрубками, изготовленный с помощью золь-гель-процесса, по сравнению с традиционной пленкой SnO₂ характеризуется втрое более высокой чувствительностью к водороду, пониженной рабочей температурой (150 °С), меньшими временами отклика к газу, дрейфа электросопротивления пленки и восстановления параметров [244 (г)]. Наполненные нанотрубками тонкие пленки SnO₂, изготовленные методом электронно-лучевого испарения прессованной мишени, обладают значительно (в 3–7 раза) более высокой чувствительностью к парам этанола по сравнению с чистой пленкой SnO₂, а время отклика и восстановления уменьшается более, чем в 2 раза при дополнительном эффекте понижения рабочих температур [244 (д)].

Имеются сообщения о повышении чувствительности и снижении рабочих температур в структурах SnO₂ при изготовлении композитов с покрытием многостенных углеродных нанотрубок слоем SnO₂ [244 (а)]. При этом чувствительность композита к этанолу по сравнению с чистой пленкой SnO₂ возрастает в 2 раза при комнатной температуре и в 13 раз при 250 °С.

Приведенные примеры улучшения газочувствительных параметров SnO₂ за счет добавления нанотрубок имеют большое практическое значение, так как технология изготовления газочувствительных материалов на основе SnO₂ и других металлооксидов хорошо разработана и уже используется в промышленном производстве датчиков газов.

1.8.3. Промышленное производство композитов

Уже началось промышленное производство композитов на углеродных нанотрубках. Например, в Москве на выставке «Rusnanotech-2009» компания Bayer MaterialScience (Германия) представила промышленно изготовленные высококачественные, с высокой степенью чистоты (до 99%) однослойные и многослойные углеродные нанотрубки марки Baytubes[®] для композитов [244 (е)]. Она ввела в эксплуатацию в г. Лауоренбурге первый опытно-промышленный завод по производству углеродных нанотрубок производительностью 60 тонн в год, а в г. Леверкузене второй — мощностью 200 тонн в год. Образцы Baytubes[®] в исходном состоянии представляют собой черный порошок или гранулы с объемной плотностью 150 кг/м³.

Нанотрубки Baytubes[®] используют для создания и модифицирования металлических и полимерных композиционных материалов (ПКМ). В частности, финской компанией AMROY совместно с BMS разработана технология HYBTONITE модификации эпоксидного связующего нанотрубками Baytubes[®]. По этой технологии производят низковязкие связующие, не содержащие растворителя, которые используют для производства тонких листовых и однонаправлено ориентированных волокнистых ПКМ. Получение ПКМ на основе нанотрубок Baytubes[®] по такой технологии позволяет повысить ударную вязкость полимеров на 20–30%, предел прочности при сжатии на 10–20%, усталостную прочность на 50–200%, понизить плотность на 10–20%. Благодаря высокой удельной поверхности углеродных наночастиц (до 600 м²/г) они «залечивают» дефектные зоны матрицы, изменяя ее морфологию и структуру межфазного объема.

У образцов, изготовленных по технологии порошковой металлургии из алюминия с добавкой нанотрубок Baytubes[®], прочность при растяжении почти такая же, как и у стали. Подобные механические свойства алюминия до сих пор могли быть получены только легированием редкими и дорогими металлами. Введение нанотрубок позволяет создавать более легкие и, следовательно, энергосберегающие детали, например, для автомобилестроения. Над изготовлением алюминиевых материалов, усиленных углеродными нанотрубками, компания BMS работает совместно с компанией Zox Group GmbH (Германия). По данным фирмы Hyperion Catalysis, уже сейчас более чем в 60% автомобилей, изготавливаемых в США, используются материалы, содержащие углеродные нанотрубки.

1.9. Создание высокого давления внутри нанотрубки

Под влиянием высокого давления структура материалов может резко изменяться. Такие индуцированные давлением структурные превращения веществ широко используют в материаловедении. В настоящее время для изучения влияния экстремально высоких давлений на материалы широко используется метод алмазной наковальни, в котором исследуемое вещество сжимают между двумя ограниченными алмазами, что позволяет в небольшой области создавать давления в миллионы бар под действием сравнительно небольших сил [244]. При использовании многостенных углеродных нанотрубок возникла возможность сжатия твердых веществ, инкапсулированных внутри таких трубок. Для этого многостенную нанотрубку облучают элек-

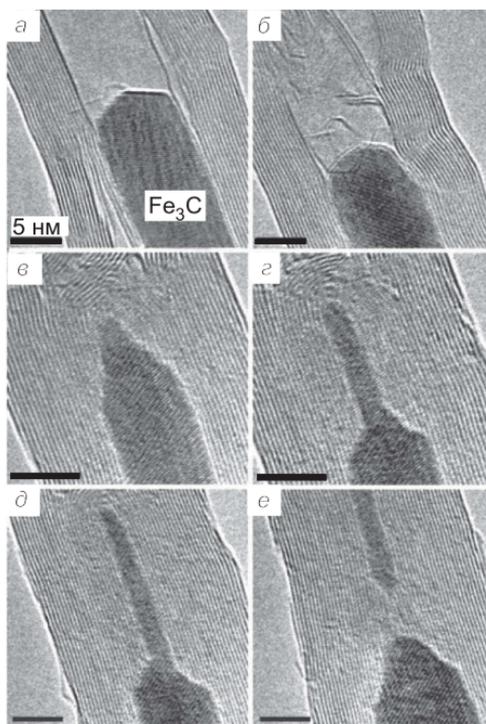


Рис. 164. Эволюция нанотрубки с внутренним Fe_3C нанокристаллическим проводом при электронном облучении [245]: *a* — до облучения; *б–д* — облучение вызывает коллапс нанотрубки и сжатие кристалла Fe_3C ; *е* — разрыв истонченного кристалла Fe_3C

тронами. При этом в идеальных гексагональных слоях нанотрубки возникают разнообразные дефекты: вакансии, атомы в междоузлиях и т. п. При достаточно высоких температурах дефекты в нанотрубках обладают высокой подвижностью, и в системе образуются новые прочные химические связи, в частности, между соседними углеродными слоями, возникают замены шестичленных углеродных колец пятичленными кольцами меньшего размера и т. д. Все это проявляется как сжатие углеродной структуры при контролируемом электронном облучении, которое может приводить к пластической деформации, растяжению и даже разрушению инкапсулированного кристалла. В работе [245] эти эффекты были продемонстрированы на примере многостенных нанотрубок с сердцевинной из Fe, Fe₃C и Co, полученных атомизацией смесей этанола и металлоценов при температурах 850–950 °С и химическим осаждением вещества из пара. Образцы облучали при температуре 950 °С электронами с энергией 300 кэВ при плотностях тока 100–600 А/см².

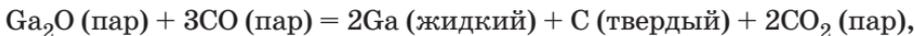
Характер эволюции строения нанотрубки с внутренним Fe₃C нанокристаллическим проводом в процессе электронного облучения ясен из результатов трансмиссионного электронно-микроскопического исследования (рис. 164) [245]. Диаметр нанопровода убывает от 9 до 3 нм, карбид кремния растягивается вдоль оси нанотрубки и, наконец, разрывается. Скорость деформации кристалла Fe₃C равна 4 нм/мин в направлении оси трубки и 1 нм/мин в перпендикулярном направлении. Создаваемое таким образом давление внутри нанотрубки оценивается в 40 ГПа.

1.10. Термометр для нанобъектов

Нанотермометр на основе углеродной нанотрубки, заполненной жидким галлием, может найти широкое применение в нанотехнологии [246]. Нанотермометр «синтезировался» в едином процессе из помещенной в углеродный тигель смеси Ga₂O₃ и чистого углерода (в весовом отношении 7,8 : 1) в потоке чистого азота при 1360 °С в вертикальной индукционной печи. При этом основной путь реакции отвечал уравнению:



Однако на внутренней поверхности графитовой выходной трубки вверху печи, где температура была ниже (800 °С), процесс шел дальше:



и в результате создавались закрытые, заполненные галлием углеродные нанотрубки (нанотермометры). Отбирались нанотрубки длиной 10 мкм и диаметром 10–150 нм, которые использовались в экспериментах по измерению температуры.

Наблюдения за столбиком галлия, гуляющим по нанотрубке при изменении температуры в диапазоне 50–500 °С, проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа. Измерения показали, что зависимость высоты столбика галлия от температуры строго линейна как при повышении, так и при снижении температуры (рис. 165). Коэффициент расширения галлия внутри нанотрубки практически совпал с наблюдаемым в объеме.

Отмечено, что галлий был выбран для создания такого термометра потому, что этот металл находится в жидком состоянии в широком диапазоне температур 29,8–2403 °С и имеет низкое давление паров даже при высоких температурах.

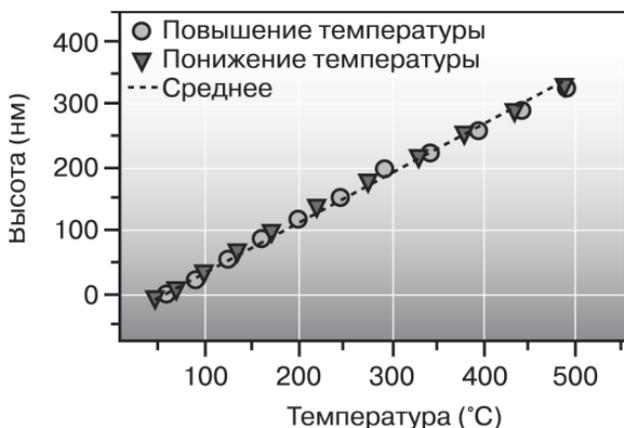


Рис. 165. Изменение высоты столбика жидкого галлия в углеродной нанотрубке диаметром 75 нм при повышении и понижении температуры (за начало отсчета выбрана высота столбика, равная 7560 нм при 58 °С) [246]

1.11. Бумага из нанотрубок

1.11.1. Получение и структура

Углеродные нанотрубки — это тончайшие нити, но используя триллионы таких нитей, можно изготовить макроскопические изделия с уникальными свойствами — бумагу, пряжу, слои и даже ткани, подобно тому как делают ткани из шелковых нитей [247, 248].

Слои из нанотрубок — их называют также бумагой из нанотрубок или баки-бумагой (*bucky paper*) — обычно изготавливают по восходящей к древности традиционной технологии изготовления бумаги, а именно, медленной фильтрацией суспензии нанотрубок в воде или другой жидкой среде с последующей сушкой полученных слоев и отжигом при высоких температурах для удаления примесей. Структура такой бумаги получается неупорядоченной. Обычно максимальный модуль Юнга такого листа, изготовленного методом фильтрации, невысок и возрастает после удаления вторичных примесей. Механическую прочность этой бумаги можно повысить путем добавления в систему полимеров в качестве связующего. Тепло- и электропроводность такой бумаги всегда существенно хуже, чем у индивидуальных нанотрубок, так как нанотрубки в нанобумаге изогнуты, перепутаны и слабо контактируют друг с другом.

Иными свойствами обладает бумага из ориентированных углеродных нанотрубок. Такую бумагу недавно научились получать по принципу «домино» (рис. 166), который позволяет получать листы большой площади и плотности. Сначала методом химического осаждения из пара на кремниевой подложке с типичным диаметром 10 см получают массив вертикально ориентированных нанотрубок длиной 100 мкм. Потом массив накрывают микропористой мембраной, прокатывают с помощью небольшого стального валика, сминая таким образом «лес» из нанотрубок. Силы Ван-дер-Ваальса притягивают нанотрубки друг к другу, и образуется плотная бумага. Затем с помощью мембраны пленку из нанотрубок отрывают от подложки. Мембрану, в свою очередь, можно отделить, пропитав ее этанолом.

Электронная микроскопия показала, что нанотрубки в полученной бумаге ориентированы в одном направлении (рис. 167). Ее теплопроводность в направлении укладки нанотрубок всего в 10 раз меньше, чем у отдельной нанотрубки, но больше, чем у бумаги с неупорядоченной структурой или даже у тако-

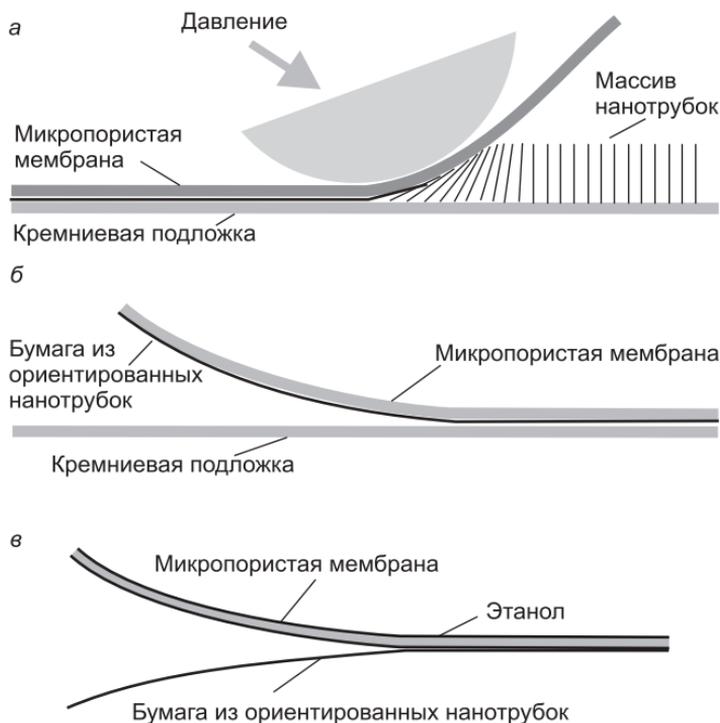


Рис. 166. Схема принципа «домино» изготовления бумаги из нанотрубок: *а* — формирование бумаги из ориентированных нанотрубок; *б* — отделение бумаги от подложки; *в* — отделение бумаги от микропористой мембраны [248]

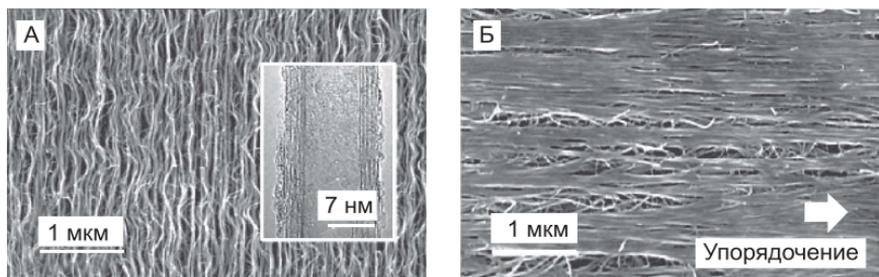


Рис. 167. (А) Вид сбоку на «лес» из нанотрубок высотой 500 мкм, а также отдельная нанотрубка диаметром 15 нм. (Б) Поверхность бумаги, полученной из этого массива [248]

Рис. 168. «Лебедь»-оригами, сложенный из бумаги на основе ориентированных нанотрубок, демонстрирует ее гибкость и прочность [248]



го теплопроводного металла, как алюминий. Так, коэффициент теплопроводности материала в направлении ориентирования нанотрубок равен $331 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, а в поперечном направлении — $72 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Эти свойства могут оказаться полезными в микроэлектронике для решения проблем отвода тепла.

Электропроводность нового материала в направлении ориентирования нанотрубок также оказалась выше, чем у прежних образцов. Такие материалы с контролируемой структурой, по мнению авторов [248], перспективны для создания электродов суперконденсаторов. Поверхность бумаги очень гладкая, а сама бумага гибкая и прочная (рис. 168).

1.11.2. Необычный эффект Пуассона

Обнаружены необычные механические свойства у листа бумаги из углеродных нанотрубок, полученной традиционным способом упаривания взвеси тонких нитей в воде: в зависимости от содержания одностенных и многостенных нанотрубок материал при его продольном растяжении сжимается или расширяется в поперечном направлении (рис. 169).

Как известно, большинство материалов при продольном растяжении сжимаются в поперечном направлении, а при продольном сжатии — расширяются. Растягивая резиновый бинт, легко увидеть, что он становится тоньше. В механике это свойство носит наименование эффекта Пуассона, для численного описания которого вводится коэффициент Пуассона — выраженное в процентах отношение деформации поперечного сжатия к продольному удлинению.

У нормальных изотропных веществ коэффициент Пуассона положителен, а его типичные значения составляют несколь-

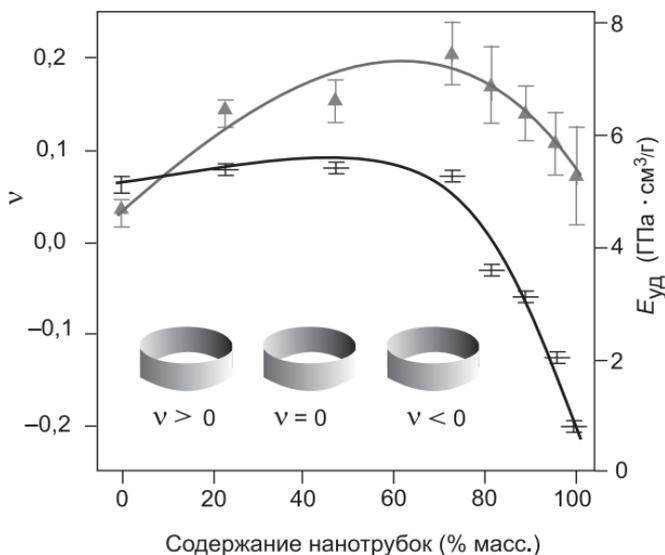


Рис. 169. Зависимости коэффициента Пуассона ν (нижняя кривая) и удельного модуля упругости $E_{уд}$ (верхняя кривая) листа бумаги от содержания в ней многостенных нанотрубок (МСНТ). На вставке показано как меняется кривизна боковой поверхности замкнутой ленты в зависимости от знака коэффициента Пуассона [249]. $E_{уд}$ — отношение модуля упругости материала к его плотности

ко десятых. Например, у стали он равен 0,3, а у резины — чуть меньше 0,5. Существуют и так называемые ауксетические материалы, у которых эта величина отрицательна. Их известно довольно немного — например, это кожа, покрывающая коровье вымя, некоторые виды минералов, а по некоторым данным, и живая костная ткань. Некоторые синтетические ауксетики были созданы на основе полимерных пленок. Они применяются как губки, упаковочный материал и даже в бронежилетах.

Коэффициент Пуассона бумаги, сотканной из углеродных нанотрубок, может менять свое значение с положительного на отрицательное при достижении массового содержания многостенных нанотрубок порядка 73%. Такая бумага может использоваться для создания уплотнителей, механических и химических сенсоров, а по мнению [249], даже для создания искусственных мышц.

1.12. Громкоговоритель на тонкой пленке из нанотрубок

В настоящее время большинство громкоговорителей включают в себя следующие основные элементы: конической рупор, прикрепленную к основанию рупора звуковую катушку и постоянный магнит, закрепленный на раме громкоговорителя. Вся конструкция размещается в корпусе. При подаче на катушку переменного тока звуковой частоты возникают колебания рупора из-за магнитного взаимодействия между постоянным магнитом и переменным полем звуковой катушки, которые вызывают колебания давления воздуха в окружающей среде и, соответственно, звуковые волны.

Принципиально иначе работает громкоговоритель на нанотрубках [250]. Установлено, что если через тонкую пленку из углеродных нанотрубок пропускать переменный электрический ток звуковой частоты, то такая пленка излучает громкий звук, происхождение которого связывают с термоакустическим эффектом. Для работы такого громкоговорителя не требуются магниты, и в нем даже нет никаких частей, совершающих механические колебания в процессе генерации звуковых волн.

На рис. 170 представлена конструкция громкоговорителя на нанотрубках. Это прозрачная сверхтонкая пленка (толщина — всего несколько десятков нанометров, поверхностная плотность — около $1,5 \text{ мкг/см}^2$), обладающая хорошей электропроводностью и состоящая из упорядоченных в одном направлении нанотрубок со средним диаметром 10 нм. Пленка натянута на

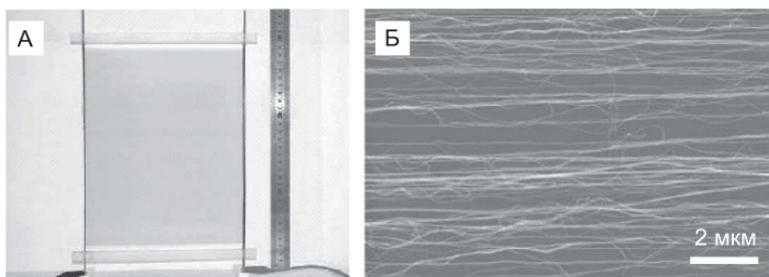


Рис. 170. (А) Работающая как громкоговоритель тонкая пленка размером А4, вытянутая из упорядоченного массива нанотрубок, которые были выращены на кремниевой подложке, и натянута на раму с двумя электродами. (Б) Изображение структуры этой пленки, полученное с помощью трансмиссионного электронного микроскопа [250]

раму, и к ней подключены два электрода. Нанотрубки ориентированы в направлении между электродами. Отдельные куски такой пленки можно разрезать, сшивать, а можно объединять в многослойные пленки. Для генерации громкого звука достаточно приложить к электродам переменное напряжение звуковой частоты. Громкость звука пропорциональна подаваемой мощности (рис. 171, *а*). При увеличении площади пленки громкость звука возрастает, а его частота не меняется.

Частота излучаемого пленкой звука в два раза больше частоты колебаний подаваемого напряжения (рис. 171, *б*), поэтому человеческий голос или музыка звучат необычно, но этот недостаток легко исправляется аппаратурными средствами. Использование лазерного виброметра не обнаружило никаких колебаний нанотрубок в процессе генерации звука. Более того, если такую пленку надорвать, она по-прежнему излучает звук, что было бы невозможно, если бы источником звуковых волн были колебания пленки. Поэтому было сделано предположение о том, что звук генерируется благодаря термоакустическому эффекту: переменный электрический ток периодически нагревает пленку, а осцилляции температуры пленки вызывают периодические колебания температуры и давления окружающего ее воздуха. В частности, термоакустический механизм генерации звука согласуется с наблюдаемым удвоением частоты звука по сравнению с частотой подаваемого напряжения: пленка нагревается дважды при достижении максимума как положительного, так и отрицательного полуцикла напряжения.

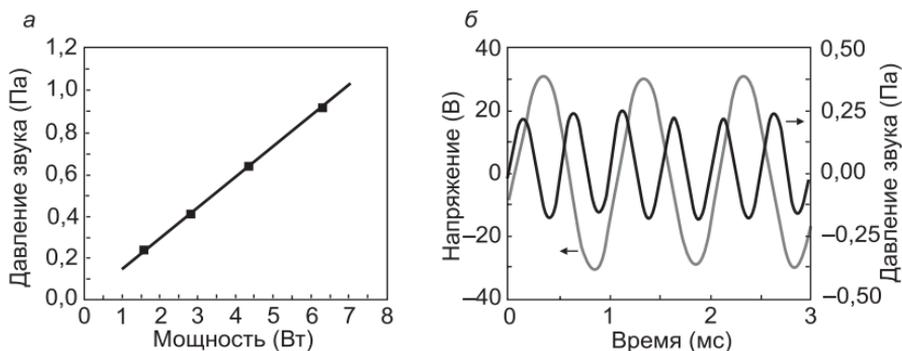


Рис. 171. Зависимость давления (громкости) звука от мощности тока (*а*) и временные зависимости подаваемого напряжения и давления звука (*б*) [250]

Любопытно, что такой эффект еще в конце XIX века наблюдался на очень тонкой металлической фольге, и даже было описано изобретение под названием термофон, но оно не было внедрено в широкую практику из-за очень низкой мощности звука. Почти тогда же было получено уравнение, которое показывает, что генерируемое тонкой пленкой звуковое давление обратно пропорционально ее удельной теплоемкости в расчете на единицу площади. Из этого уравнения следует, что пленка из нанотрубок за счет термоакустического эффекта создает на два порядка более сильное звуковое давление, чем, например, платиновая фольга толщиной 700 нм.

1.13. Нанотрубки и биомолекулы

Углеродные нанотрубки — уникальные материалы для применений в биологии, и в последние несколько лет уделялось большое внимание вопросам взаимодействия биомолекул с нанотрубками. Рассматриваются вопросы химической ковалентной и нековалентной модификации нанотрубок, направленной на их связывание с такими биологически активными веществами, как белки, пептиды, углеводы, ДНК и РНК. Этот интерес связан, в частности, с необходимостью изучения возможного биологического действия нанотрубок и оценки их потенциальной опасности для живых систем. Обсуждается возможность использования нанотрубок для доставки лекарств. Сообщается об их применении для создания биосенсоров. Изучают биораспределение и токсичность нанотрубок.

1.13.1. Супрамолекулярные комплексы ДНК с нанотрубками

Молекулы ДНК образуют супрамолекулярные комплексы с одностенными нанотрубками. Механизм взаимодействия основан на том, что ДНК либо обвивает нанотрубку, либо располагается внутри нее (рис. 172), а прямая информация о строении таких комплексов получена методами компьютерного моделирования [251–256]. Например, методом молекулярного докинга в работах [252, 253] с использованием парных атом-атомных потенциалов определены зависимости строения и прочности комплексов однонитевых ДНК с нанотрубками от нуклеотидного состава ДНК и диаметра нанотрубок. Установлено, что прочность химической связи убывает с увеличением

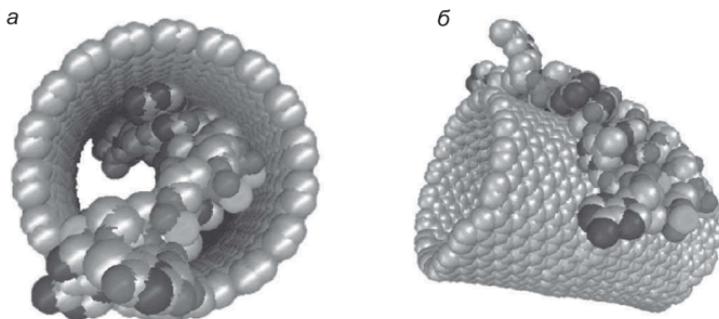


Рис. 172. Структура наиболее устойчивых комплексов нанотрубки (18, 18) диаметром 24 Å с олигонуклеотидом (AT)₁₀ при внутреннем (*а*) и внешнем (*б*) расположении ДНК [252]

диаметра нанотрубок. В случае нанотрубок малого диаметра энергетически выгодна координация односторонней ДНК на внешней поверхности нанотрубки. В нанотрубке с диаметром 24 Å возможно образование комплексов с расположением односторонней ДНК как внутри, так и снаружи нанотрубки. Дальнейшее увеличение диаметра нанотрубки приводит к энергетической выгоде внутреннего расположения биополимера. Для получения устойчивых комплексов требуются значительные энергетические затраты на конформационную перестройку ДНК. Прочность комплексов зависит от нуклеотидной последовательности в биополимере.

Молекулярно-динамическое моделирование также показывает, что это взаимодействие довольно сильное и что ДНК может адсорбироваться из раствора внутрь нанотрубки достаточно большого диаметра благодаря тому, что гидрофобные участки ДНК притягиваются к внутренней стенке нанотрубки [254]. Двухспиральные ДНК А- и В-формы также могут внедряться в нанотрубки. При этом структура ДНК почти не возмущается, если добавленные для электронейтральности ионы находятся внутри нанотрубки. Если же эти ионы исключить, то каноническая структура ДНК сильно искажается.

Проводилось молекулярно-динамическое исследование взаимодействия бесконечной периодической двухспиральной ДНК с массивом нанотрубок. Установлено, что размер нанотрубок (10, 0) позволяет располагать их внутри больших бороздок ДНК, а методами квантовой химии показано, что в такой системе возможно образование электрического тока с переносом за-

ряда по ДНК и нанотрубкам [255]. Отметим еще работу [256], в которой изучалось взаимодействие отдельных нуклеозидов с нанотрубкой под действием и в отсутствие электрического поля и показано, что комплексы нанотрубок с разными нуклеозидами имеют различную электронную структуру и могут быть идентифицированы методами сканирующей туннельной спектроскопии.

1.13.2. Сортировка нанотрубок с помощью ДНК

Нанотрубки различаются по электрическим свойствам (они бывают металлическими и полупроводниковыми), а также по структуре — диаметру и хиральности. Металлические и полупроводниковые нанотрубки обладают заметно различными физическими и химическими характеристиками, что может быть использовано для их разделения. Труднее сортировать трубки по диаметру, поскольку различия свойств в этом случае более слабые, а вариации длин нанотрубок могут быть доминирующим фактором в разделении трубок физическими методами. В [257, 258] установлено, что образование комплексов олигонуклеотидов с нанотрубками можно использовать для сортировки нанотрубок в зависимости от диаметра и электрических свойств. Однонитевые ДНК сильно взаимодействуют с нанотрубками, образуя стабильные гибриды ДНК–нанотрубка, которые могут быть диспергированы в воде, проанализированы и разделены методами ионообменной хроматографии. Прочность таких комплексов зависит от последовательности нуклеотидов и строения нанотрубки.

В экспериментах стандартные образцы нанотрубок смешивали с олигонуклеотидами. Это были гомополимеры или комбинации из двух или четырех нуклеотидов *dA* (деоксиаденилат), *dT* (деокситимидилат), *dC* (деоксицитидинат) и *dG* (деоксигуанилат), содержащие от 20 до 90 оснований. Смесь подвергалась ультразвуковому воздействию мощностью 8 Вт в течение 2 ч, что приводило к разрезанию и укорочению нанотрубок в среднем до 140 нм; нанотрубки такой длины легче разделялись в ионообменной колонке. Более сильное связывание нанотрубок отмечено для олигонуклеотидов типа поли-*d(GT)*.

На рис. 173 приведены спектры поглощения различных фракций ДНК–нанотрубка, разделенных ионообменной хроматографией. Можно видеть, что наблюдаются систематические изменения спектров при переходе от ранних к более поздним

фракциям, что является прямым указанием на разделение нанотрубок. Поглощение в области длин волн 400–650 нм обусловлено междузонными переходами M_{11} в металлических нанотрубках, а полосы в интервалах 900–1600 и 550–900 нм соответствуют первому (S_{11}) и второму (S_{22}) переходам в полупроводниковых нанотрубках. В спектре стартового образца наблюдается большое число перекрывающихся полос от нанотрубок различных типов. В спектре ранней фракции f35, напротив, имеется интенсивный пик при 980 нм, отвечающих переходу S_{11} в полупроводниковых трубках самого малого диаметра, а также несколько повышена интенсивность полосы M_{11} , что указывает на обогащение ранней фракции металлическими нанотрубками. Переход к спектрам более поздних фракций f36, f39 и f45 сопровождается смещением перехода S_{11} в длинноволновую область и падением интенсивности полосы M_{11} . Поскольку длина волны перехода S_{11} приблизительно пропорциональна диаметру трубок, этот сдвиг указывает на увеличение среднего диаметра нанотрубок в более поздних фракциях, а падение интенсивности полосы M_{11} — на уменьшение содержания металлических нанотрубок. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния также указывают на то, что содержание металлических нанотрубок падает от 83% в первых фракциях до 10% в последних, а средняя величина диаметров полупроводниковых трубок растет от 0,816 до 1,084 нм.

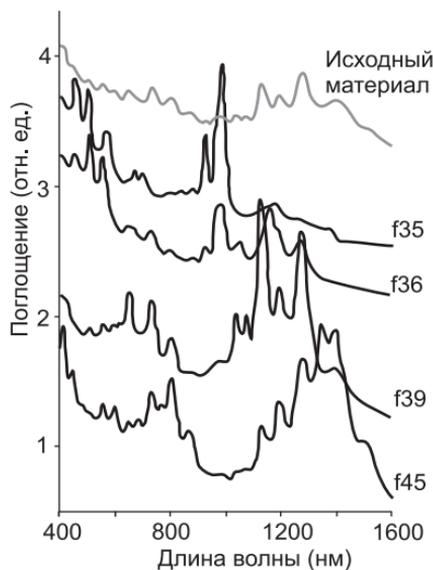


Рис. 173. Спектры поглощения фракций анионообменного разделения ДНК-нанотрубки при использовании нуклеотида $d(GT)_{20}$ [257, 258]

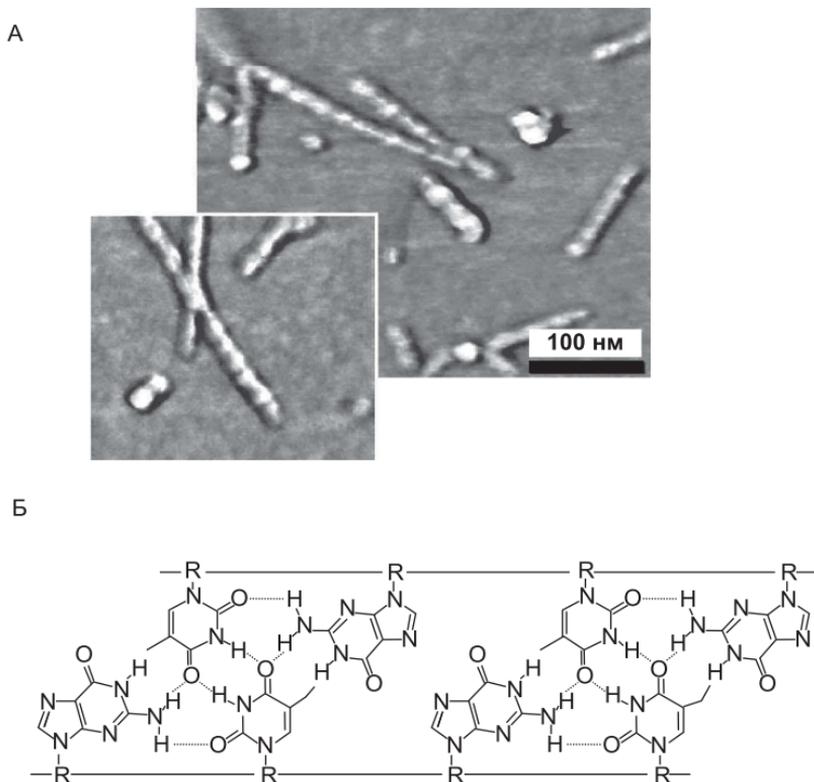


Рис. 174. (А) Атомно-силовые изображение нанотрубки, завернутой в ленту типа $d(GT)_n : d(GT)_n$, где можно разглядеть шаг шириной 18 нм и высотой 2 нм. (Б) Химическая структура ленты $d(GT)_n : d(GT)_n$ [257, 258]

Обнаруженное наиболее сильное связывание нанотрубок с олигонуклеотидом поли- $d(GT)$ объясняют характерной именно для него самосборкой в супрамолекулярные нанопровода за счет образования водородных связей между антипараллельными цепочками $d(GT)_n$ (рис. 174).

Механизм разделения комплексов ДНК–нанотрубка состоит в том, что поверхность комплексов из-за присутствия депротонированных фосфатных групп заряжена отрицательно и потому может взаимодействовать с положительно заряженным субстратом анионообменной смолы, а сила взаимодействия заряженного биополимера с нанотрубкой зависит от электронной поляризуемости нанотрубки, которая, очевидно, должна быть различной для нанотрубок разного диаметра и электронной структуры.

1.13.3. Нанотрубки с ДНК-рекогницией

Углеродные нанотрубки можно связать с информационными молекулами-биополимерами — ДНК, РНК и ПНК (пептиднуклеиновыми кислотами); последние являются незаряженными аналогами ДНК, сохраняющими информационные свойства молекул ДНК, в частности — способность связываться с комплементарными последовательностями нуклеотидов в ДНК. Комплексы нанотрубок с информационными молекулами могут обладать преимуществами по сравнению с чистыми нанотрубками, например, при целенаправленном размещении нанотрубок на подложках или в процессе формирования сложных цепей или разветвленных электронных схем из нанотрубок.

На рис. 175 представлена схема ковалентного связывания нанотрубки с ПНК. Процесс начинается с обработки нанотрубок смесью концентрированных серной и азотной кислот с последующей обработкой продукта соляной кислотой. При этом на окис-

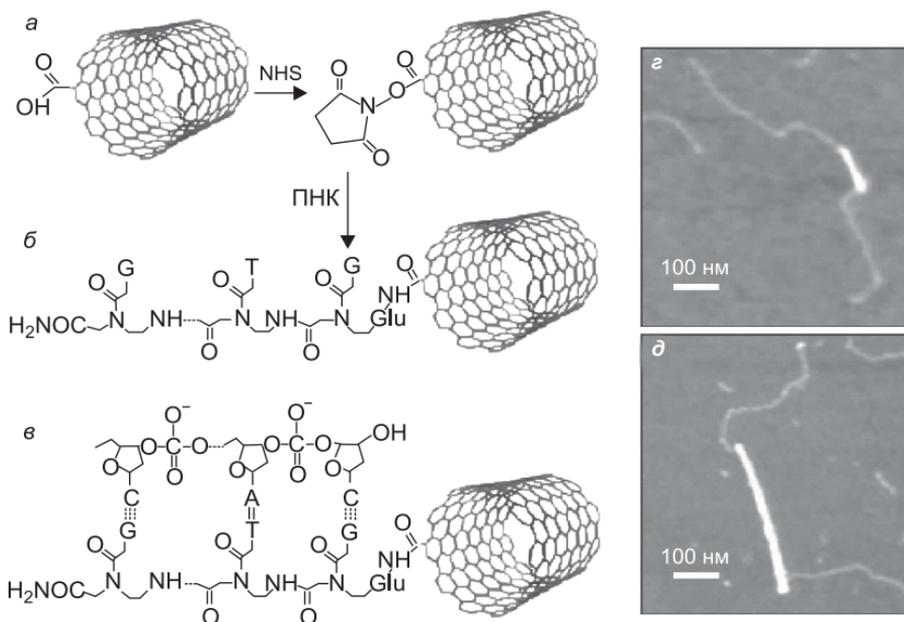


Рис. 175. Схема ковалентного связывания ПНК с углеродной нанотрубкой (а, б) с последующим соединением полученного комплекса с комплементарным участком однонитевой ДНК (в). Рядом приведены изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа: з — изображение комплекса ПНК–нанотрубка, полученное с помощью атомно-силового микроскопа; д — то же для аддукта с ДНК [259]

ленных концах нанотрубки в большом количестве образуются карбоксильные группы. Дальнейшее диспергирование реагента в диметилформамиде (ДМФ) и тридцатиминутная инкубация в 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид гидрохлориде и N-гидроксисукцинимиде (NHS) приводит к образованию нанотрубок с эфирами NHS (рис. 175, *a*). Реакцией этих соединений с ПНК в ДМФ (рис. 175, *b*) получают аддукты нанотрубок с ПНК (с последовательностью $\text{NH}_2\text{-Glu-GTGCTCATGGTG-CONH}_2$, где Glu — глутамат аминокислотный остаток) (рис. 175, *в*). Окончательно такие комплексы стабилизируют водным раствором додецилсульфата натрия.

Для получения аддуктов комплексов ПНК–нанотрубка с ДНК использована двунитевая ДНК с «липкими» однонитевыми концами из двенадцати нуклеотидов, которые были комплементарны соответствующей последовательности нуклеотидов в ПНК. Установлено, что такая липкая ДНК в водном растворе MgCl_2 образует гибрид ДНК–ПНК–одностенная нанотрубка. Изображения комплекса ПНК–нанотрубка и гибрида ДНК–ПНК–одностенная нанотрубка, полученные с помощью атомно-силового микроскопа при комнатной температуре, показаны на рис. 175 (*г*, *д*).

1.13.4. Транзистор на нанотрубке с кодирующей нитью ДНК

В значительной мере дальнейший прогресс в использовании нанотрубок в электронике сдерживается трудностями точной локализации нанотрубок при конструировании устройств и объединении их в сложные разветвленные сети. Самосборка с применением информационных биомолекул и молекулярной реконструкции, столь характерных для биологических систем, — один из возможных путей преодоления этих трудностей. Одна из первых реализаций этой идеи осуществлена в работе [260], где показано, что локализация нанотрубки на ДНК может с успехом применяться для самосборки полевого транзистора, рабочим элементом которого является нанотрубка.

Размещение нанотрубки в заданной позиции с помощью двунитевой ДНК (*ds*-DNA, рис. 176), которая должна служить в качестве своеобразной «подставки», осуществлялось методом генетической рекомбинации в несколько этапов. Первоначально (этап I, рис. 176) с помощью вспомогательной короткой однонитевой ДНК (*ss*-DNA) и белка RecA выращивали нуклеопротеиновую нить; белок RecA потребовался для того, чтобы в дальней-

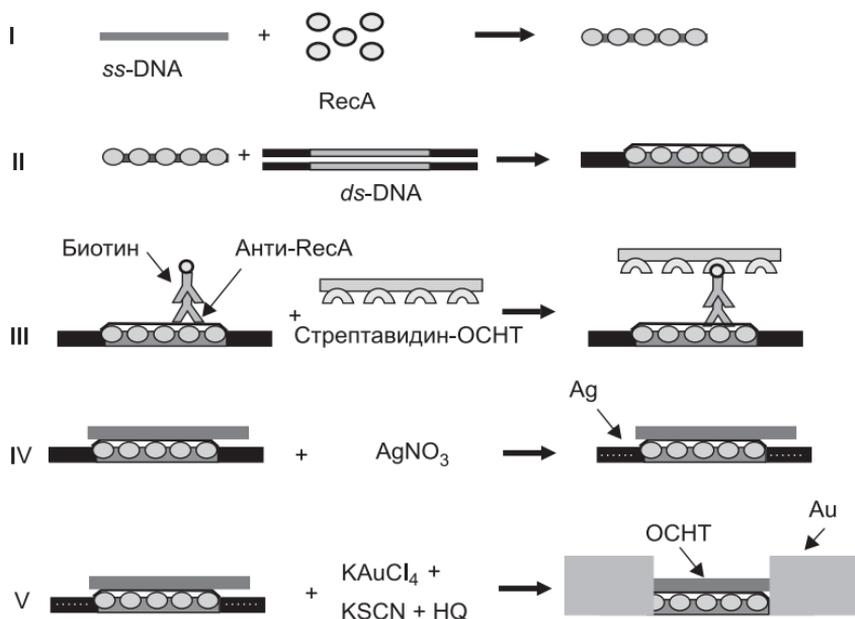


Рис. 176. Этапы сборки полевого транзистора на одностенной углеродной нанотрубке (ОСНТ) с помощью ДНК-шаблона [260]: I — полимеризация протеина RecA с помощью короткой однонитевой ДНК (*ss*-DNA); II — гомологическая рекомбинация нуклеопротеина с длинной двунитевой ДНК (*ds*-DNA); III — локализация одностенной нанотрубки с помощью антител к белку RecA; IV — покрытие серебром концов ДНК, не защищенных белком RecA; V — формирование золотых электродов

шем разместить нанотрубку в том месте, где расположен белок, и чтобы защитить нанотрубку от контакта с металлом электрода.

Второй этап (см. рис. 176) включал рекомбинацию этого полимера с основной длинной двунитевой ДНК (*ds*-DNA), которая должна служить в качестве подставки для нанотрубки. В короткой однонитевой ДНК последовательность нуклеотидов была спроектирована такой же, что и последовательность нуклеотидов в том участке двунитевой ДНК, к которому требуется присоединить нанотрубку. Это обеспечивает размещение нуклеопротеиновой нити в нужном месте за счет эффектов генетического распознавания. Атомно-силовое изображение нуклеопротеиновой нити *ss*-DNA–RecA, которая закреплена на длинной молекуле двунитевой ДНК, показано на рис. 177 (А).

На следующем этапе самосборки транзистора использованы идеи специфического связывания белков с антителами. Для это-

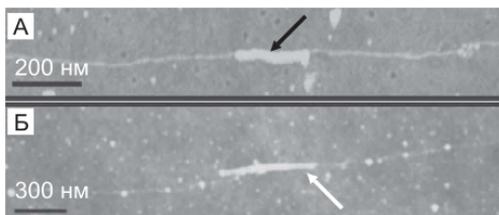


Рис. 177. (А) Атомно-силовое изображение нуклеопротеиновой нити *ss*-DNA–RecA длиной 0,25 мкм (500 оснований), которая закреплена на длинной молекуле двунитовой ДНК. (Б) То же для одностенной углеродной нанотрубки, покрытой стрептавидином, связанной с нуклеопротеиновой нитью и закрепленной на двунитовой ДНК [260]

го была взята углеродная нанотрубка, поверхность которой была предварительно покрыта слоем стрептавидина — белка, вырабатываемого бактериями *Streptomyces avidinii*. Он обладает очень высоким сродством к биотину, а биотин хорошо связывается с двунитовой ДНК (этап III, рис. 176). В результате сама нанотрубка размещалась на длинной двунитовой ДНК. Атомно-силовое изображение одностенной углеродной нанотрубки, покрытой стрептавидином, связанной с нуклеопротеиновой нитью и закрепленной на двунитовой ДНК, приведено на рис. 177 (Б).

Следующим шагом конструирования транзистора было размещение полученной сборки ДНК–нанотрубка на пластине из оксида кремния и металлизация не защищенных белком RecA концов ДНК — первоначально с помощью солей серебра (этап IV), а затем электроосаждением золота (этап V) на серебряную затравку для создания электродов, которые в результате оказываются в контакте с нанотрубкой (рис. 178).

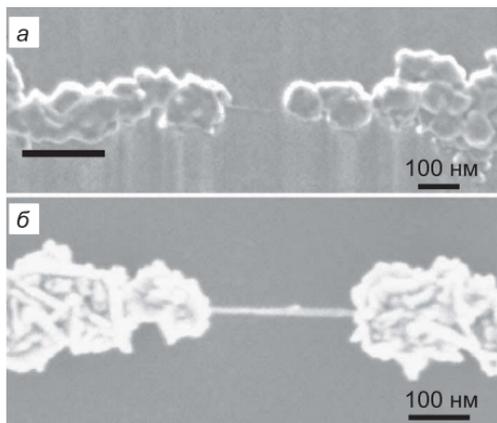


Рис. 178. Изображение транзисторов на нанотрубке с кодирующей нитью ДНК с присоединенными золотыми проводами, полученное сканирующей электронной микроскопией: *а* — одностенная нанотрубка, *б* — жгут из нанотрубок [260]

В результате получался транзистор на нанотрубке, носителями заряда в котором являются дырки. В принципе, развитый подход может быть распространен для одновременного создания большого числа молекулярных электронных устройств, расположенных в различных позициях разветвленной сетки с кодирующей нитью ДНК, и для формирования необходимых электрических контактов между ними.

1.13.5. Сенсор на комплексе ДНК с нанотрубкой

Фотолюминесценция полупроводниковой нанотрубки обусловлена электронными переходами вблизи запрещенной зоны, а ширина запрещенной зоны нанотрубок чувствительна к диэлектрическим свойствам среды, в которую погружена нанотрубка. Эту зависимость можно использовать для детектирования вариаций состава или строения окружения нанотрубки. Двунитевые ДНК могут адсорбироваться на поверхностях нанотрубок. С другой стороны, некоторые олигонуклеотиды ДНК в определенных условиях, например, в водных растворах в присутствии ионов двухвалентных металлов, подвергаются конформационной перестройке из нативной правозакрученной В-формы в левозакрученную Z-форму. В работе [261] установлено, что такая В→Z-трансформация двуспиральной ДНК возможна и в супрамолекулярном комплексе типа двуспиральная ДНК — полупроводниковая нанотрубка (рис. 179), причем изменение кон-

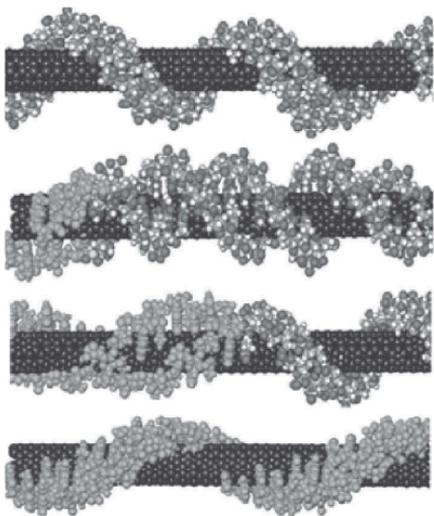


Рис. 179. Структура супрамолекулярного комплекса ДНК–нанотрубка и превращение В-формы ДНК в Z-форму (в направлении сверху вниз) [261]

формации адсорбированного на нанотрубке биополимера можно зарегистрировать с помощью измерений оптических свойств нанотрубки, которая в такой системе служит сенсором строения ДНК (рис. 180). Поскольку конформация ДНК чувствительна к содержанию и природе двухвалентных катионов, по сдвигу по-

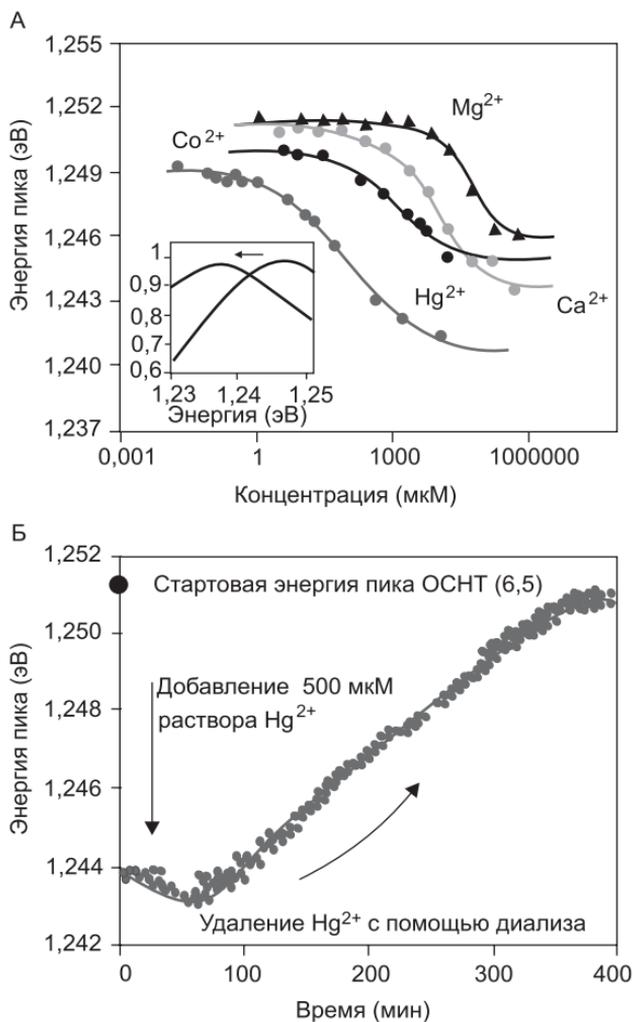


Рис. 180. (А) Зависимость ширины запрещенной зоны (энергии пика фотолуминесценции) нанотрубки (6, 5), инкапсулированной внутри двуспиральной ДНК $d(\text{GT})_{15}$, содержащей 30 пар G и T, от концентрации и природы двухвалентных металлов в растворе. (Б) Удаление из раствора ионов Hg^{2+} с помощью диализа восстанавливает исходную В-конформацию ДНК [261]

лосы фотолюминесценции нанотрубки можно детектировать и определять концентрации таких ионов в крови, тканях и клетках млекопитающих.

1.13.6. Иммуно-нанотрубки

Конечно, не только ДНК, но и различные белки могут адсорбироваться на поверхности нанотрубок или связываться химическими связями с ними, и такие связанные белки могут оказаться удобны в биологических экспериментах. Например, в работе группы исследователей [262] были получены комплексы одностенных углеродных нанотрубок с бычьим сывороточным альбумином — одноцепочечным, состоящим из 582 аминокислотных остатков, белком плазмы крови крупного рогатого скота с молекулярной массой 64 000 Да. В этом комплексе белок и на-

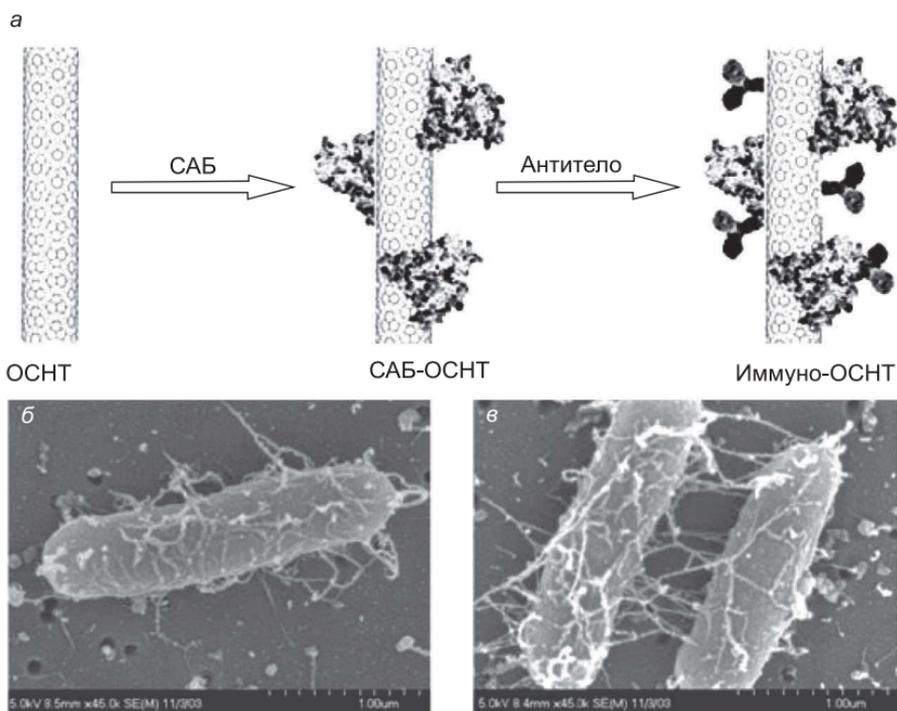


Рис. 181. Схема реакции сывороточного альбумина (САБ) с нанотрубкой и последующее присоединение антител к нанотрубке (а), а также изображения иммуно-нанотрубок, связанных с патогенными кишечными палочками *Escherichia coli* (б, в) [262]

нотрубка соединены ковалентными связями. На следующем этапе такие модифицированные трубки покрывали антителами, в результате чего получались нанотрубки, способные распознавать патогенные кишечные палочки (*Escherichia coli*) (рис. 181). Как известно, кишечная палочка — это подвижная палочковидная бактерия, обитающая в кишечнике животных и человека; ее патогенные формы — возбудители кишечных болезней.

Если взять углеродные нанотрубки, интеркалированные железом или оксидами железа, то такие покрытые антителами магнитные нанотрубки можно с успехом использовать для сепарации патогенных кишечных палочек.

1.13.7. Доставка противоопухолевых препаратов

Обсуждается идея использования углеродных нанотрубок для доставки противоопухолевых препаратов в пораженные клетки. Противоопухолевая активность препаратов платины, например соединения *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] (цисплатина), хорошо известна в медицине, однако их применение ограничено побочными эффектами — повреждением здоровых клеток. Влияние побочных эффектов можно было бы минимизировать, если бы удалось доставлять препарат платины исключительно в пораженные органы и ткани. Конечно, добиться такой исключительной избирательности очень трудно, но определенные надежды возлагают на одностенные углеродные нанотрубки, как на новые носители лекарственных средств. При этом обсуждаются две возможности: внедрение противоопухолевого препарата во внутреннюю полость нанотрубки и его связывание на внешней поверхности нанотрубки [263–265]. В обоих случаях система доставки состоит из функционализованной и потому растворимой одностенной нанотрубки, которая легко проходит через клеточные мембраны, и присоединенных к ней более мелких молекул лекарства (рис. 182).

Результаты экспериментов на клетках опухолей показали, что комплекс Pt^{IV}(NH₃)₂(OEt)(OCOCH₂CH₂COOH)Cl₂ сам по себе не является цитотоксичным (рис. 183). Однако если это соединение связать с нанотрубкой, его биологическое действие резко возрастает. Причина этого в том, что в клетках опухолей из комплекса с нанотрубкой происходит выделение противоракового лекарства — цисплатина — вследствие восстановления платины и сопутствующей потери лигандов. При этом достига-

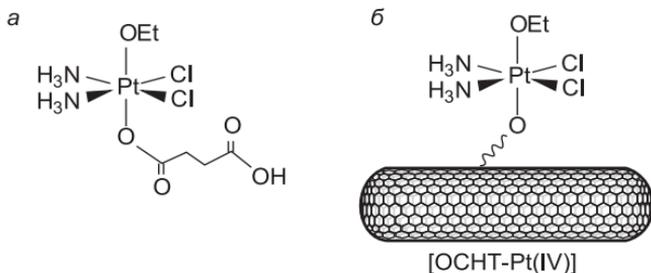


Рис. 182. Комплекс $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2(\text{OEt})(\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\text{Cl}_2$ (а) и он же, «привязанный» к одностенной нанотрубке (б) [265]

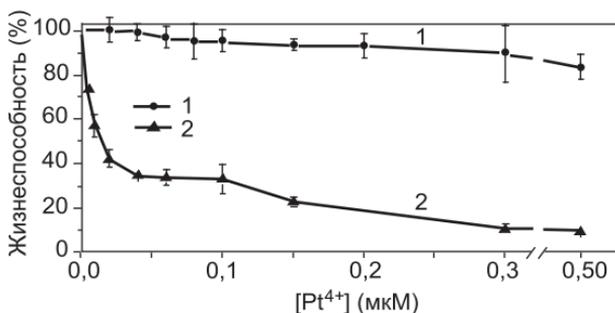


Рис. 183. Относительная жизнеспособность клеток опухоли при четырехдневном воздействии свободного комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2(\text{OEt})(\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\text{Cl}_2$ (1) и этого же комплекса, соединенного с одностенной нанотрубкой (2) [265]

ется даже более высокая концентрация противоопухолевого препарата в клетках, чем при использовании непосредственно цисплатина.

1.13.8. Распределение нанотрубок *in vivo*

Для использования нанотрубок в биомедицинских целях, например для доставки лекарств в организм, требуются знания об их распределении *in vivo* (в живом организме). Использование радиоактивной метки ^{125}I — быстрый, удобный и достаточно универсальный метод решения этой проблемы. Продемонстрирована его эффективность при изучении *in vivo* поглощения и биораспределения функционализированных многостенных нанотрубок, синтезированных химическим осаждением из пара

и имеющих диаметр 10–20 нм и длину от нескольких до нескольких десятков микрометров [266]. Для перевода в раствор нанотрубки модифицировали либо таурином $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$, который ковалентно связывается со стенками нанотрубок, либо поверхностно-активными веществами группы твин (tween) на основе полиэтиленоксидсорбитмоностеарата и олеата, в случае которых нанотрубка «заворачивается» в оболочку твина. После функционализации нанотрубки маркировали радиоактивным иодом ^{125}I , который ковалентно связывается с атомами углерода на стенке нанотрубки.

Эксперименты *in vivo* были проведены на мышах, которым внутривенно вводили однократную дозу 100 мкл раствора ^{125}I -таурин-нанотрубка и с помощью γ -детектора определили активность ^{125}I в тканях щитовидной железы, сердца, легкого, печени, почек, селезенки, желудка и кишечника. Через 5 мин после введения примерно 80% препарата достигло печени, и всего 5,4% и 2,4% попало в легкие и селезенку, а в крови оставалось 0,7% от исходной дозы. Через 6 ч в печени осталось около 75%, а в селезенке 2,6%. Комплексы нанотрубок с поверхностно-активными веществами типа ^{125}I -твин-нанотрубка обнаруживаются не только в печени, селезенке, легких, но и в желудке, почках, кишечнике. Через 5 мин после инъекции содержание препарата в крови составляло 6,5%. Функционализированные таурином и твином нанотрубки остаются диспергированными в сыворотке крови мышей (рис. 184).

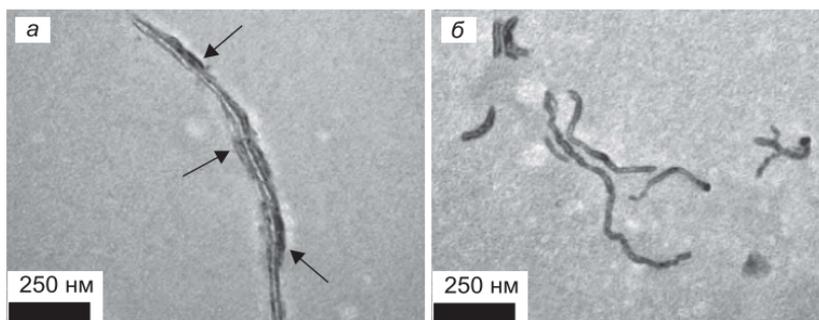


Рис. 184. Данные трансмиссионной электронной микроскопии показывают, что функционализированные таурином (а) и твином (б) нанотрубки в сыворотке крови мышей остаются в диспергированном состоянии, при этом в случае комплексов с таурином видны адсорбированные белки (присоединение белков показано стрелками) [266]

1.13.9. Токсичность нанотрубок

Опасны ли нанотрубки для человека и животных? Чтобы ответить на этот вопрос, в работе [267] было изучено токсическое воздействие коммерческих многостенных углеродных нанотрубок *in vivo* на лабораторных животных и *in vitro* (вне живого организма) на трех типах клеток человека, а также иммунологические эффекты. Тестируемый материал на 90% состоял из многостенных нанотрубок, содержал остаточный аморфный углерод и менее 0,1% примесей металлов; нанотрубки имели диаметр 110–170 нм, а длину 5–9 мкм. В качестве лабораторных животных использовали мышей и крыс, а нанотрубки перед биологическими экспериментами стерилизовали. Нанотрубки вводили внутривентриально в виде суспензий в дозах 10, 20 и 40 мг/кг тела животных. Для изучения эффектов многократного воздействия группе мышей ежедневно, на протяжении 7 дней вводили дозу 5 мг/кг. В течение этих же 7 дней изучали поведение, внешний вид и физиологические функции животных в соответствии с тестами, используемыми в фармакологии при оценке действия новых лекарственных средств. После этого проводили гистологические исследования.

Не было обнаружено никаких существенных нейровегетативных или поведенческих эффектов, кроме незначительного кратковременного снижения активности непосредственно после воздействия, но после введения больших однократных доз 20 и 40 мг/кг в течение 7 сут была зарегистрирована смерть одного животного в каждой из соответствующих групп. Гистологические исследования не показали никакой патологии в плевральной и перикардальной полости. Для самой большой дозы (40 мг/кг) наблюдался перитонит и были видны агрегаты нанотрубок. Для дозы в 20 мг/кг перитонит был менее выражен, а агрегаты не обнаружены. При введении 5 мг/кг каждый день в течение 7 дней отклонений в поведении мышей и смертности зарегистрировано не было, но при вскрытии обнаружили отложения многостенных нанотрубок в брюшине.

Иммунологические исследования не выявили различий между подопытными и контрольными животными; в этом отношении введенные дозы нанотрубок оказались безвредными. Действие же нанотрубок на различные типы клеток человека оказалось не однозначным. В одном случае наблюдалось снижение числа клеток, что свидетельствовало о цитотоксичности нанотрубок, в другом случае такой эффект наблюдался лишь при большой дозе, в третьем никакого эффекта вообще не было.

Квантовая химия нанотрубок

К области математики относятся науки, в которых рассматриваются либо порядок, либо мера, и совершенно не существенно, будут ли это числа, фигуры, звезды, звуки или что-нибудь другое.

Рене Декарт

Под квантовой химией понимают квантовую механику атомов, молекул и твердых тел. До недавнего времени квантовая химия кристаллов, рассматриваемая как раздел физики твердых тел, была основой материаловедения. Однако теперь, в связи с тенденцией к миниатюризации электронных приборов и ожидаемой нанотехнологической революцией, именно молекулярная квантовая химия становится фундаментальной материаловедческой наукой.

Как уже отмечалось, электронное строение нанотрубок первоначально было предсказано с помощью метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), в основном, с использованием простейшего π -электронного приближения. Эти теоретические исследования инициировали экспериментальные исследования свойств нанотрубок, разработку различных прикладных систем на основе нанотрубок, а позднее и развитие более точных теоретических моделей. Этот, возможно, самый первый и яркий успех молекулярной квантовой химии в решении задач материаловедения является достаточным поводом для того, чтобы остановиться более подробно на квантовохимической теории электронной структуры нанотрубок. Прежде чем перейти к рассмотрению этих удивительных структур, кратко ознакомимся с основами метода ЛКАО.

2.1. Введение в метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)

2.1.1. Атомная теория Бора

Развитию современной теории химической связи положила начало теория строения атомов, которую в 1913 г. предложил Бор для объяснения спектров атома водорода. По Бору, электрон в

атоме Н движется вокруг ядра (протона) по круговой орбите, на которой он удерживается благодаря равновесию между центробежной силой и силой притяжения электрона к положительно заряженному ядру. Эта концепция вращающегося электрона носит название планетарной теории атома. Бор предположил, что разрешенными являются только некоторые электронные орбиты, радиусы которых определяются так называемым квантовым числом n . Число n — целое положительное, то есть $n = 1, 2, 3, \dots$ и т. д. Наиболее устойчивое состояние атома Н отвечает положению электрона на орбите с самым низким значением $n = 1$. При воздействии на атом Н внешнего источника энергии, например, света, электрон может быть переведен на орбиты с $n = 2, 3$ и т. д. При этом говорят, что атом Н переходит из основного в возбужденное состояние.

Простая планетарная теория строения атома не могла объяснить ряд особенностей спектров, наблюдаемых для атомов, в оболочке которых больше одного электрона. В связи с этим возникла необходимость усовершенствовать теорию Бора. Первое существенное дополнение к этой теории сделал Зоммерфельд, который предположил, что планетарные орбиты электронов имеют эллиптическую форму, а не круговую. Для описания эллиптической орбиты потребовалось второе квантовое число, связанное с эксцентриситетом эллипса. В современной теории это второе квантовое число l называется азимутальным квантовым числом в отличие от главного квантового числа n . Число l может принимать любые целые значения от 0 до $(n - 1)$. Каждому значению l соответствует строго определенная форма электронной подоболочки, обозначаемая буквами s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$) и т. д. s -Орбитали сферически симметричны относительно атомного ядра, p -орбитали имеют один узел, а у d -орбитали два узла. Форма s - и p -орбиталей показана на рис. 1 (см. стр. 10).

Электронная оболочка атомов строится по следующим принципам. Первый — это принцип очередности заполнения орбиталей, согласно которому электроны заполняют орбитали в порядке увеличения их энергии: на орбиталях с более высокой энергией электроны располагаются после того, как уже заполнены орбитали с меньшей энергией. По своей энергии орбитали располагаются в следующий ряд: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d \dots$ Второй принцип — принцип запрета Паули — заключается в том, что одну орбиталь могут занимать не больше двух электронов. Спины этих электронов спарены, то есть противоположны по

направлению. Согласно третьему принципу (правило Гунда), электроны вначале по одному заселяют все вырожденные орбитали (то есть орбитали с одинаковой энергией) и имеют при этом параллельные спины, только после этого может происходить окончательное заполнение вырожденных орбиталей двумя электронами. Электронная структура атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$ может служить примером использования перечисленных принципов.

Дальнейшее развитие теории строения атомов связано с разработкой математического аппарата квантовой механики. Этот аппарат оказался чрезвычайно плодотворен также для изучения более сложных систем — молекулярных систем и твердых тел.

2.1.2. Электронный гамильтониан и электронное строение атомов и молекул

Согласно положениям квантовой механики, электронное строение молекулы как системы электронов в кулоновском поле ядер, пространственное расположение которых известно, можно определить из ее многоэлектронной волновой функции Ψ_k , зависящей от координат всех электронов [268–270]. Волновые функции Ψ_k и энергии E_k стационарных электронных состояний системы определяются из не зависящего от времени уравнения Шрёдингера

$$\hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k, \quad (1)$$

где \hat{H} — полный электронный гамильтониан системы;

$$\hat{H} = T_e + V_{ee} + V_{en}. \quad (2)$$

Отдельные составляющие гамильтониана имеют вид:

$$T_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right), \quad (3)$$

$$V_{ee} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{\left\{ (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right\}^{1/2}}, \quad (4)$$

$$V_{en} = -\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_n} \frac{\zeta_j e^2}{\left\{ (x_i - X_j)^2 + (y_i - Y_j)^2 + (z_i - Z_j)^2 \right\}^{1/2}}. \quad (5)$$

В (3)–(5) m и e — масса и заряд электрона, \hbar — постоянная Планка. Оператор T_e отвечает кинетической энергии электронов. Остальные операторы описывают кулоновское взаимодействие между электронами (V_{ee}) и электронами и ядрами (V_{en}); ς_j — заряды ядер, N — число электронов и N_n — число ядер в молекуле; x_i, y_i, z_i — декартовы координаты электронов и X_j, Y_j, Z_j — координаты ядер.

Волновая функция Ψ_k должна быть однозначной, непрерывной, обращаться в нуль на бесконечности и иметь интегрируемый квадрат модуля. Она должна быть нормирована так, чтобы интеграл квадрата модуля волновой функции по пространству всех электронов равнялся единице. Чтобы удовлетворять принципу Паули, многоэлектронная волновая функция Ψ_k должна менять знак при перестановке любой пары электронов, например, $\Psi_k(q_1, q_2, q_3 \dots) = -\Psi_k(q_2, q_1, q_3 \dots)$, где через q_i обозначена совокупность трех пространственных координат электрона $\{x_i, y_i, z_i\}$ и спиновая переменная; последняя может принимать только два значения. Физический смысл волновой функции Ψ_k состоит в том, что ее квадрат описывает распределение электронной плотности в многоатомной системе, когда она находится в состоянии с номером k . Индекс k нумерует собственные функции оператора Гамильтона обычно в порядке возрастания энергии. Полная энергия многоатомной системы получается сложением полной электронной энергии E и кулоновской энергии отталкивания ядер:

$$V_{nn} = \sum_{i < j}^{N_n} \frac{\varsigma_i \varsigma_j e^2}{\left\{ (X_i - X_j)^2 + (Y_i - Y_j)^2 + (Z_i - Z_j)^2 \right\}^{1/2}}. \quad (6)$$

Полная энергия является функцией пространственного положения ядер и называется также адиабатическим потенциалом молекулы. Состояния, удовлетворяющие уравнению (1) и принципу Паули, называются электронными термами. Нахождение электронных термов при различных пространственных расположениях ядер составляет основную задачу теории электронного строения атомов, молекул и кристаллов. В дальнейшем мы будем рассматривать более простую задачу, когда простран-

ственное положение ядер атомов фиксировано, т. е. геометрия молекулы известна.

2.1.3. Молекулярные и атомные орбитали

Волновые функции Ψ_k дают максимально полную информацию об электронной системе молекулы при фиксированном положении ядер, но рассчитать Ψ_k для довольно сложных систем, например, нанотрубок, опираясь только на уравнение (1) и не используя никаких физически правдоподобных предположений о характере волновой функции многоэлектронной системы, невозможно. Одно из важнейших приближений, используемых в теории строения многоэлектронных систем (атомов, молекул, кристаллов), упрощающее решение уравнения (1), состоит в том, что многоэлектронную волновую функцию записывают в виде детерминанта, построенного из одноэлектронных волновых функций [203–205]:

$$\Psi_k(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_2(q_1) & \dots & \varphi_N(q_1) \\ \varphi_1(q_2) & \varphi_2(q_2) & \dots & \varphi_N(q_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(q_N) & \varphi_2(q_N) & \dots & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix}. \quad (7)$$

Физический смысл записи многоэлектронной волновой функции в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных волновых функций состоит в том, что каждому электрону молекулы приписывается своя волновая функция φ_μ , называемая спин-орбиталью. Каждая спин-орбиталь является произведением функции $\psi_\mu(x_i, y_i, z_i)$, зависящей только от пространственных координат электрона, на спиновую функцию. Функция ψ_μ называется орбиталью. Для атомов это будет атомная орбиталь (АО), для молекул — молекулярная орбиталь (МО). В кристаллах или полимерах с трансляционной симметрией функции ψ_μ называют блоховскими функциями. Спиновая функция может принимать два значения, отвечающие проекции спина на ось z , — $1/2$ и $-1/2$. Представление волновой функции Ψ в виде определителя (7) обеспечивает выполнение условия антисимметричности многоэлектронной волновой функции относительно перестановок электронов; перестановке электронов соответствует перестановка строк в определителе (7), при этом определитель умножается на -1 .

Множитель $(N!)^{-1/2}$ необходим для нормировки многоэлектронной функции; орбитали считаются ортонормированными:

$$\int \varphi_\mu^2 dv = 1, \quad \int \varphi_\mu \varphi_\nu dv = 0 \quad \text{при } \mu \neq \nu. \quad (8)$$

Для большинства соединений углерода (за исключением радикалов и ионов), в том числе для углеродных нанотрубок, в основном состоянии все спин-орбитали разбиваются на пары с одинаковой пространственной частью и противоположными спинами электронов, то есть на каждой МО располагаются два электрона.

Орбитали ψ_μ многоатомной системы при заданном расположении ядер, вместе с соответствующими одноэлектронными уровнями E_μ , определяются из вариационного принципа: они должны быть выбраны таким образом, чтобы полная энергия многоэлектронной системы была минимальна. Явный вид орбитали ψ_μ находится из одноэлектронного уравнения Шрёдингера:

$$\begin{cases} \hat{H}\psi_\mu = E_\mu \psi_\mu, & \mu = 1, 2, \dots \\ \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}). \end{cases} \quad (9)$$

Здесь оператор Хартри–Фока \hat{H} включает оператор кинетической энергии одного электрона $-(\hbar^2/2m)\Delta$, а также член $U(\mathbf{r}) = V_c(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r})$, описывающий кулоновское взаимодействие $V_c(\mathbf{r})$, т. е. суммарное действие на рассматриваемый электрон его притяжения ко всем ядрам и отталкивания от всех остальных электронов системы, а также обменное взаимодействие $V_x(\mathbf{r})$. (Обменное взаимодействие между электронами не имеет классического аналога; оно связано с конкретным детерминантным выбором волновой функции Ψ .)

Система уравнений Хартри–Фока (9) решается с помощью метода последовательных приближений, поскольку явный вид оператора Хартри–Фока (кулоновский и обменный потенциалы) зависит от вида искомых волновых функций ψ_μ . Сущность этого метода состоит в том, что для каждого электрона на первом этапе подбирается пробная волновая функция, с помощью которой рассчитывается оператор Хартри–Фока и решаются уравнения (9). Полученные более точные волновые функции снова подставляют в систему уравнений (9) и заново ее решают.

Этот процесс продолжают до тех пор, пока энергии E_μ и вид орбиталей ψ_μ на предыдущем и последующем шаге не перестанут различаться. Когда это достигнуто, полученное решение является самосогласованным. По этой причине метод Хартри–Фока называют также методом самосогласованного поля.

2.1.4. Секулярное уравнение

С помощью быстродействующих ЭВМ уравнения Хартри–Фока в численной форме были решены для всех основных атомов и ионов и в результате определен вид атомных орбиталей (АО) и их энергии. Из-за более низкой симметрии многоатомных систем расчет орбиталей в этом случае непосредственно из уравнений Хартри–Фока оказывается существенно более трудоемкой задачей, чем расчет АО атомов. Поэтому здесь используются дальнейшие приближения. Стандартный подход состоит в том, что искомые орбитали разлагаются по базису χ_i [268–270]:

$$\psi_\mu = \sum_{i=1}^n a_{\mu i} \chi_i, \quad \mu = 1, 2, \dots, n, \quad (10)$$

где χ_i — функции, вид которых, вообще говоря, не тривиален и в разных методах различен, n — общее число включенных в базис функций, $a_{\mu i}$ — коэффициенты, определяющие вклад базисной функции χ_i в собственную функцию ψ_μ .

Согласно (10), задача определения орбиталей многоатомной системы сводится к расчету коэффициентов $a_{\mu i}$. Будем считать, что базисные функции χ_i всюду непрерывны и дифференцируемы. Тогда, подставляя (9) в (10) и используя вариационный принцип Релея–Ритца, получаем так называемое секулярное уравнение:

$$\det \left\| \langle x_i | H | x_j \rangle - E \langle x_i | x_j \rangle \right\| = 0, \quad (11)$$

или

$$\det \begin{vmatrix} \langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle - E \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle & \langle \chi_1 | H | \chi_2 \rangle - E \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle & \dots & \langle \chi_1 | H | \chi_n \rangle - E \langle \chi_1 | \chi_n \rangle \\ \langle \chi_2 | H | \chi_1 \rangle - E \langle \chi_2 | \chi_1 \rangle & \langle \chi_2 | H | \chi_2 \rangle - E \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle & \dots & \langle \chi_2 | H | \chi_n \rangle - E \langle \chi_2 | \chi_n \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle \chi_n | H | \chi_1 \rangle - E \langle \chi_n | \chi_1 \rangle & \langle \chi_n | H | \chi_2 \rangle - E \langle \chi_n | \chi_2 \rangle & \dots & \langle \chi_n | H | \chi_n \rangle - E \langle \chi_n | \chi_n \rangle \end{vmatrix} = 0, \quad (11a)$$

$$\sum_{j=1}^n \left\{ \langle x_i | H | x_j \rangle - E \langle x_i | x_j \rangle \right\} c_{\mu j} = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (12)$$

В зависимости от подходов к решению уравнений (11)–(12) квантовохимические расчетные методы делят на неэмпирические (*ab initio*, т. е. из первых принципов) и полуэмпирические. В неэмпирических методах с помощью ЭВМ проводится строгое решение с учетом всех электронов молекулы и расчетом всех интегралов межэлектронного взаимодействия. Общая особенность всех полуэмпирических квантовохимических подходов состоит в упрощении записи выражения для матричного элемента оператора Хартри–Фока (13). Чтобы компенсировать вносимую ошибку, в запись матричных элементов вводят эмпирические параметры — характеристики атомов и межатомных взаимодействий, которые определяют, например, на основании экспериментальных данных для нескольких соединений, выбираемых в качестве стандарта. Существенное упрощение достигается за счет разделения орбиталей и электронов на валентные, участвующие в образовании химической связи между атомами, и внутренние (остовные). Роль остова состоит лишь в экранировании положительного потенциала ядер. Например, для атома С с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^2$ $1s$ -оболочка с двумя электронами образует остов, а $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ - и $2s$ -орбитали — валентные состояния. В базис включают только валентные АО.

2.2. Химическая связь в простейших молекулах

В предыдущем разделе было дано введение в математический аппарат метода МО ЛКАО, без краткого изложения которого трудно описать особенности использования методов квантовой химии для описания электронного строения нанотрубок.

В этом разделе будет показано, каким образом данный аппарат может быть применен к проблеме электронной структуры некоторых простейших молекул. Попутно будут изложены важные качественные представления теории химической связи, сформированные на основе метода МО ЛКАО. При этом мы не будем находить полного решения уравнений (11) и (12), а проведем их исследование, позволяющее судить о свойствах молекул без детальных расчетов.

2.2.1. Орбитали двухатомных молекул

Рассмотрим МО в двухатомных молекулах, образованных взаимодействием s -орбиталей. Если два атома водорода, находящиеся

ся на достаточно большом расстоянии друг от друга, постепенно сближать друг с другом, то в конце концов ядро каждого из атомов Н начнет притягивать электрон, первоначально связанный только с другим атомом. Когда расстояние между ядрами равно или близко длине связи, оба электрона системы связаны с обоими ядрами, и вместо первоначальных АО, по одной на каждом атоме, возникает МО. Если электрон находится вблизи одного ядра, можно принять, что МО ψ сходна с АО s_1 этого атома. Аналогично, если электрон оказывается вблизи другого ядра, МО сходна с АО s_2 . Так как МО характеризуется попеременно то s_1 -, то s_2 -АО, она приближенно равна линейной комбинации этих атомных орбиталей:

$$\psi_\mu = a_{\mu 1} s_1 + a_{\mu 2} s_2, \quad \text{где } \mu = 1, 2. \quad (15)$$

Коэффициенты $a_{\mu 1}$ и $a_{\mu 2}$ определяются из уравнений

$$\det \begin{vmatrix} \langle s_1 | H | s_1 \rangle - E \langle s_1 | s_1 \rangle & \langle s_1 | H | s_2 \rangle - E \langle s_1 | s_2 \rangle \\ \langle s_2 | H | s_1 \rangle - E \langle s_2 | s_1 \rangle & \langle s_2 | H | s_2 \rangle - E \langle s_2 | s_2 \rangle \end{vmatrix} = 0, \quad (16)$$

$$a_{\mu 1} (\langle s_1 | H | s_1 \rangle - E \langle s_1 | s_1 \rangle) + a_{\mu 2} (\langle s_1 | H | s_2 \rangle - E \langle s_1 | s_2 \rangle) = 0, \quad (17)$$

$$a_{\mu 1} (\langle s_2 | H | s_1 \rangle - E \langle s_2 | s_1 \rangle) + a_{\mu 2} (\langle s_2 | H | s_2 \rangle - E \langle s_2 | s_2 \rangle) = 0.$$

Из симметрии молекулы H_2 следует: $\langle s_1 | H | s_1 \rangle = \langle s_2 | H | s_2 \rangle$ и $\langle s_1 | H | s_2 \rangle = \langle s_2 | H | s_1 \rangle$. Будем считать базисные АО ортонормированными: $\langle s_1 | s_1 \rangle = \langle s_2 | s_2 \rangle = 1$ и $\langle s_1 | s_2 \rangle = \langle s_2 | s_1 \rangle = 0$; ортогональность базисных АО обычно вводится для облегчения расчетов, при этом сохраняются существенные черты более точного расчета. Введем также обычные обозначения $\langle s_1 | H | s_1 \rangle = \alpha$, и будем называть диагональные матричные элементы α кулоновскими интегралами. Недиagonальные элементы $\langle s_1 | H | s_2 \rangle = \beta$ в теории твердых тел обычно называют интегралами перескока, а в теории молекул — резонансными интегралами. Численные значения кулоновских интегралов приближенно равны энергиям АО в атоме, и приближенно можно считать, что при изменении расстояния между атомами в молекуле они не изменяются. Резонансные интегралы ($\beta < 0$) характеризуют взаимодействие между АО разных атомов и с увеличением расстояния между атомами быстро убывают по абсолютной величине.

Уравнения (15–17) предсказывают образование из s -АО атомов Н двух МО: $\psi_b = (s_1 + s_2)/\sqrt{2}$ и $\psi_a = (s_1 - s_2)/\sqrt{2}$ с энергиями $E_b = \alpha - |\beta|$ и $E_a = \alpha + |\beta|$. Сложение двух атомных орбиталей, представленное МО ψ_b , означает, что два электрона в молекуле водорода теперь охватывают оба ядра, другими словами, эта МО является двухцентрковой. Кроме того, сложение $(s_1 + s_2)$ означает, что оба электрона проводят большую часть своего времени между двумя ядрами, что способствует связыванию двух атомов водорода. Поэтому орбиталь ψ_b называется связывающей орбиталью. Для второй линейной комбинации водородных АО $(s_1 - s_2)$ вероятность нахождения электронов посередине между ядрами равна нулю. Электроны на орбитали ψ_a стремятся разъединить атомы, поэтому она называется разрыхляющей или антисвязывающей. Процессы образования МО из АО изображают энергетическими диаграммами. Для молекулы H_2 такая диаграмма приведена на рис. 185.

В силу сферической симметрии s -орбиталей МО ψ_b и ψ_a симметричны относительно оси вращения, проходящей через два атома Н молекулы H_2 . МО, обладающие такой симметрией, называют орбиталями σ -типа. Чтобы подчеркнуть различие между связывающей и разрыхляющей орбиталями, разрыхляющую орбиталь обозначают σ^* , а связывающую — σ .

Диаграммы типа изображенной на рис. 185 удобны для наглядной интерпретации различных свойств молекулярных систем на основе их атомного и электронного строения. Обсудим в качестве простейшего примера стабильность молекул и ионов, построенных из атомов Н и He. Основное состояние молекулярного иона H_2^+ характеризуется конфигурацией σ^1 с одним электроном на связывающей МО ψ_b . Наличие электрона на такой МО стабилизирует систему, и ион является устойчивой частицей с равновесным межатомным расстоянием Н–Н $R = 1,06 \text{ \AA}$ и энер-

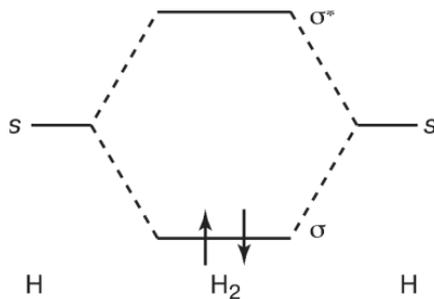


Рис. 185. Образование МО из АО в молекуле H_2

гией диссоциации $D = 61$ ккал/моль. В молекуле H_2 имеются два электрона. Они могут разместиться в соответствии с принципом Паули на связывающей МО ψ_b . Наличие уже двух, а не одного электрона на связывающем уровне, приведет к стабилизации молекулы H_2 , по сравнению с ионом H_2^+ : для нейтральной молекулы $R = 0,74 \text{ \AA}$ и $D = 103$ ккал/моль.

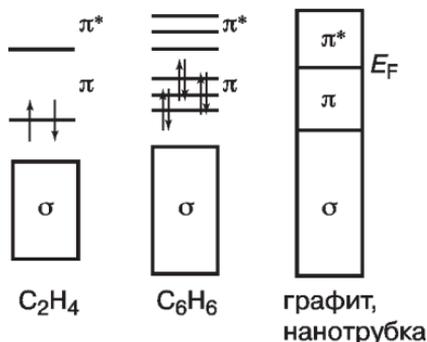
У каждого атома гелия имеется по два электрона на $1s$ -орбиталях. Таким образом, у He_2 будет четыре электрона. Комбинация $1s$ -орбиталей двух атомов гелия ведет к такой же диаграмме энергии, как и для H_2 , но по принципу очередности заполнения орбиталей и принципу Паули два из четырех электронов должны разместиться на σ -орбиталях ψ_b и два на σ^* -орбиталях ψ_a . Связывающие и разрыхляющие уровни одинаково удалены от уровня изолированного атома, так что заполнение обоих уровней приводит в результате к компенсации связывающего эффекта σ -орбитали антисвязывающим эффектом σ^* . Поэтому He_2 и не существует как устойчивая молекула.

Важным и широко используемым в квантовой химии является представление об изоэлектронных соединениях. Это соединения, имеющие аналогичные схемы МО и совпадающие числа валентных электронов. Изоэлектронные соединения должны обладать близкими химическими свойствами. Трехэлектронные ионы H_2^- и He_2^+ являются простейшим примером изоэлектронных систем. Основное состояние этих ионов описывается конфигурацией $\sigma^2(\sigma^*)^1$ с двумя электронами на связывающей и одним электроном на разрыхляющей МО. Поскольку здесь связывание преобладает над разрыхлением, ионы H_2^- и He_2^+ более устойчивы, чем гипотетическая молекула He_2 , но менее устойчивы, чем молекулярный водород H_2 .

2.2.2. π -Орбитали в ненасыщенных соединениях

Углеродные нанотрубки, конечно, намного сложнее, чем рассмотренные выше простейшие двухатомные молекулы. Прежде всего, потому, что в атоме углерода имеется не одна, а четыре валентные орбитали. Однако для некоторых соединений углерода, таких как этилен, бензол, графит и нанотрубки (но не метан, не алмаз) возможно разделение электронов на глубоколежащие и малоподвижные электроны σ -типа и высокоподвижные π -типа (рис. 186).

Рис. 186. Взаимное расположение σ - и π -уровней в соединениях углерода с σ - и π -связями. σ -Уровни и связывающие π -состояния заполнены электронами, а разрыхляющие π^* -уровни вакантны



Низкоэнергетические возбуждения таких систем обусловлены переходами электронов между занятыми и вакантными состояниями π -типа. Поясним это, начиная с молекул этилена и бутadiена.

Этилен $H_2C=CH_2$ имеет плоскую геометрию. Благодаря наличию плоскости симметрии, МО этой молекулы должны быть симметричны, либо антисимметричны относительно отражения в плоскости молекулы xy . Химическая связь в этилене образуется за счет взаимодействия $1s$ -орбиталей атомов H и валентных $2s$ - и $2p$ -орбиталей углерода. Линейные комбинации базисных АО $2s$, $2p_x$ и $2p_y$ углерода и $1s$ водорода образуют симметричные относительно плоскости xy МО σ -типа. Из всех валентных АО только орбитали $2p_z$ углеродов, расположенные перпендикулярно плоскости xy и меняющие знак при отражении в этой плоскости, могут образовать антисимметричные относительно плоскости xy МО. Антисимметричные относительно плоскости молекулы орбитали называют орбиталями π -типа. В силу свойств симметрии, в плоских молекулах интегралы взаимодействия орбиталей π - и σ -типа равны нулю. В результате взаимодействия $2p_z$ атомных орбиталей двух атомов образуются две π -МО:

$$\psi_b^\pi = (p_z^1 + p_z^2) / \sqrt{2},$$

$$\psi_a^\pi = (p_z^1 - p_z^2) / \sqrt{2}.$$

Подобно орбиталям двухатомных молекул, ψ_b^π — это связывающая, а ψ_a^π — разрыхляющая МО. Их энергии равны $E_b = \alpha_\pi - |\beta_\pi|$, $E_a = \alpha_\pi + |\beta_\pi|$. Электроны на π -МО называют π -электронами.

В основном состоянии этилена связывающая МО заполнена двумя электронами, а разрыхляющая пуста.

Как показывают более точные расчеты и экспериментальные данные, σ -электроны в молекулах, содержащих кратные связи С=С, расположены глубже, чем π -электроны. Поэтому приближенно можно считать, что роль σ -электронов состоит лишь в экранировании ядер, а внешние наиболее подвижные π -электроны молекулы существенным образом определяют ее свойства.

В молекуле этилена π -связь изолирована, а бутadiен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ является простейшим примером соединения с взаимодействующими (как говорят, сопряженными) π -связями. Аналогично этилену, эта молекула плоская. Каждый атом С участвует в образовании трех sp^2 -гибридных σ -связей с соседними атомами Н и С и обладает одной p_z -орбиталью и одним электроном, участвующими в образовании делокализованной π -системы.

Покажем, каким образом определяются волновые функции и энергии π -электронов в бутadiене. В соответствии с методом МО ЛКАО, волновая функция π -электронов является линейной комбинацией четырех базисных p_z -АО углеродов:

$$\psi = a_1 p_z^1 + a_2 p_z^2 + a_3 p_z^3 + a_4 p_z^4.$$

Энергии π -МО находятся из секулярного уравнения:

$$\det \begin{vmatrix} \alpha_\pi - E & \beta_\pi & 0 & 0 \\ \beta_\pi & \alpha_\pi - E & \beta_\pi & 0 \\ 0 & \beta_\pi & \alpha_\pi - E & \beta_\pi \\ 0 & 0 & \beta_\pi & \alpha_\pi - E \end{vmatrix} = 0,$$

записанного в приближении ближайших соседей, когда пренебрегают взаимодействием между далекими атомами. Корни этого уравнения в порядке возрастания энергии имеют вид: $E_1 = \alpha_\pi + 1,618 \beta_\pi$, $E_2 = \alpha_\pi + 0,618 \beta_\pi$, $E_3 = \alpha_\pi - 0,618 \beta_\pi$ и $E_4 = \alpha_\pi - 1,618 \beta_\pi$, где $\beta_\pi < 0$.

Подставляя значения энергии π -уровней в уравнения (12), можно рассчитать явный вид МО бутадиена:

$$\psi_1 = 0,372 p_z^1 + 0,602 p_z^2 + 0,602 p_z^3 + 0,372 p_z^4;$$

$$\psi_2 = 0,602 p_z^1 + 0,372 p_z^2 - 0,372 p_z^3 - 0,602 p_z^4;$$

$$\psi_3 = 0,602 p_z^1 - 0,372 p_z^2 - 0,372 p_z^3 + 0,602 p_z^4;$$

$$\psi_4 = 0,372 p_z^1 - 0,602 p_z^2 + 0,602 p_z^3 - 0,372 p_z^4.$$

Схематически π -МО бутадиена изображены на рис. 187. Если МО меняет знак между соседними атомами, то относительно данной пары атомов МО называется разрыхляющей. Если знак не меняется, она связывающая. Например, в бутадиене безузловая МО ψ_1 полностью связывающая. Имеющая один узел МО ψ_2 — разрыхляющая для атомов C_2-C_3 , но связывающая для атомов C_1-C_2 и C_3-C_4 . МО ψ_3 — связывающая только для пары C_2-C_3 , а ψ_4 — полностью разрыхляющая. Чем больше узлов имеет π -МО, тем она выше расположена по оси энергии. Четыре π -электрона бутадиена, в соответствии с принципом Паули, заполняют два нижних уровня E_1 и E_2 . МО ψ_2 является верхней заполненной, а ψ_3 — нижней свободной. Верхняя заполненная и нижняя свободная МО называются

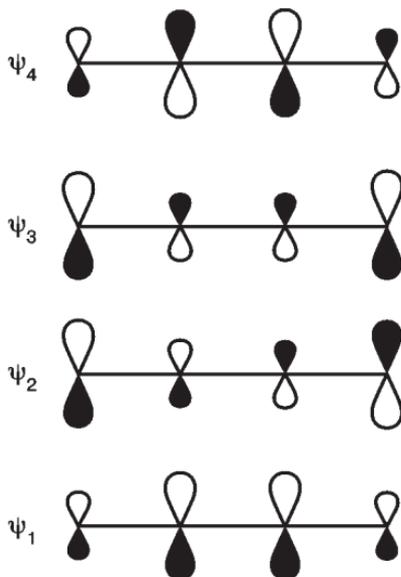


Рис. 187. π -МО бутадиена

граничными орбиталями. Первое возбужденное электронное состояние получается переносом одного электрона между граничными МО. Как видно из рис. 188, переход от этилена к бутадиену сопровождается повышением верхней заполненной, понижением нижней свободной МО и, следовательно, уменьшением минимальной энергии, необходимой для возбуждения π -электронов.

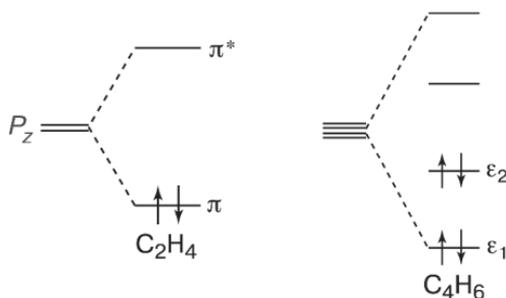


Рис. 188. π -Электронные уровни этилена и бутадиена

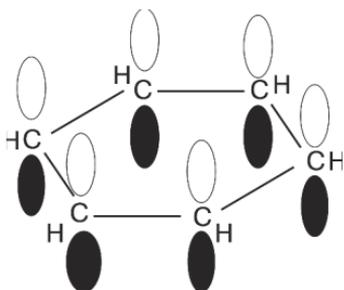


Рис. 189. Шесть p_z -АО углерода участвуют в образовании шести π -МО бензола

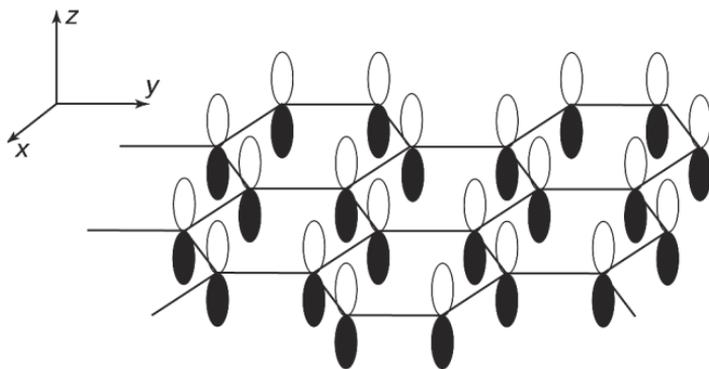


Рис. 190. Фрагмент графитового слоя, в котором π -орбитали графита делокализованы по всей плоскости

Как видно из рис. 189 и 190, π -связи и π -электроны могут образовывать замкнутые структуры в виде колец или неограниченно распространяться по плоскости. Сворачиванием графитовой плоскости мы получаем π -систему нанотрубок, бесконечную в одном измерении.

В заключение заметим, что значения энергий электронных переходов между занятыми и вакантными МО не зависят от кулоновского интеграла α . Они определяются только величиной интеграла перескока β_π . Значение β_π , таким образом, является единственным параметром теории; он определяется с учетом опытных данных. Например, из электронных спектров молекул значение β_π оценивается в $-2,8$ эВ.

2.3. Трансляционная симметрия

2.3.1. Симметрия полимеров

Отличие нанотрубок от только что рассмотренных малых молекул, конечно, состоит в том, что нанотрубка это полимер, то есть система, состоящая из очень большого числа атомов — порядка числа Авогадро. Расчеты электронной структуры полимеров удобно проводить в предположении о том, что число атомов в полимере бесконечно и что они образуют структуру, повторяющуюся в одном направлении — вдоль трансляционной оси. С такой точки зрения, полимер — это однопериодический (иногда говорят, одномерный, а точнее, квазиодномерный) кристалл. Такой подход позволяет понизить размерность секулярного уравнения метода ЛКАО, от числа базисных атомных орбиталей во всем полимере, до их числа в элементарной ячейке [272–274].

Элементарная ячейка — это минимальный фрагмент, трансляцией которого воспроизводится вся структура полимера. В качестве простейшего полимера представим себе линейную цепочку из атомов углерода с одинаковыми расстояниями между атомами. Это будет полимер с одним атомом в каждой ячейке. Размер элементарной ячейки и длина вектора элементарной трансляции \mathbf{c} здесь будут равны расстоянию между атомами. Совокупность векторов $\mathbf{l} = l\mathbf{c}$ ($l = \pm 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) образует прямую решетку одномерной периодической системы. В элементарной ячейке может быть несколько атомов. Например, если в только

что рассмотренной цепочке чередуются длинные и короткие расстояния между атомами (цепочка с альтернированием связей), то это будет полимер с двумя атомами в элементарной ячейке. Такой структурой обладает карбин — простейший чисто углеродный нанопровод. Зигзагообразная цепочка с равными длинами связи — еще один пример полимера с двумя атомами в элементарной ячейке. В элементарных ячейках нанотрубок (5, 5) и (10, 0) содержится 20 и 40 атомов соответственно.

Для полимера с трансляционной симметрией в направлении z гамильтониан инвариантен относительно трансляций:

$$\hat{H}(\mathbf{r} + l\mathbf{c}) = \hat{H}(\mathbf{r}). \quad (18)$$

В этом случае решение уравнения Шрёдингера (9) облегчается тем, что электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ полимера также является периодической функцией вектора трансляций:

$$\rho(\mathbf{r} + l\mathbf{c}) = \rho(\mathbf{r}). \quad (19)$$

Как известно, любую периодическую функцию $f(z)$ можно разложить в ряд Фурье

$$f(z) = \sum_n A_n \exp\left(i \frac{2\pi}{c} n z\right). \quad (20)$$

Определим одномерную обратную решетку $\{g_n\}$ как совокупность точек на оси z с координатами

$$g_n = \frac{2\pi}{c} n \quad (21)$$

и расстоянием между точками $2\pi/c$.

В терминах обратного пространства, разложение (20) можно переписать в несколько более компактной форме

$$f(z) = \sum_n A_n \exp(i g_n z), \quad (22)$$

которое называется разложением в ряд по обратной решетке. Легко убедиться в трансляционной периодичности функций, описываемых этим разложением:

$$\begin{aligned} f(z + lc) &= \sum_n A_n \exp(i g_n z) \exp(i l g_n c) = \sum_n A_n \exp(i g_n z) \exp(i 2\pi n l) = \\ &= \sum_n A_n \exp(i g_n z) = f(z). \end{aligned} \quad (23)$$

Коэффициенты разложения A_n равны

$$A_n = \frac{1}{c} \int_0^c f(z) \exp(-ig_n z) dz. \quad (24)$$

В справедливости этого выражения легко убедиться, если умножить обе части уравнения (23) на $\exp(-ig_m z)$, проинтегрировать по элементарной ячейке и учесть соотношение

$$\int_0^c \exp[i(g_n - g_m)z] dz = c\delta_{nm}. \quad (25)$$

В общем случае, $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{lc}) \neq \psi(\mathbf{r})$: волновая функция полимера не является периодической функцией трансляций. Однако из условий $\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ и периодичности распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ следует, что квадрат волновой функции является функцией периодической, а значит $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{lc}) = e^{i\alpha} \psi(\mathbf{r})$, т. е. трансляция сопровождается умножением волновой функции на фазовый множитель $e^{i\alpha}$, по модулю равный единице. Этот множитель обычно записывают в виде $\alpha = klc$. Величина k является характеристикой свойств симметрии волновой функции, и этой функции можно приписать индекс k . Итак,

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{lc}) = e^{iklc} \psi_k(\mathbf{r}). \quad (26)$$

Это уравнение называют теоремой Блоха. Величина k имеет размерность, обратную длине, и определяется с точностью до обратной длины g_n . Действительно, пусть $k' = k + g_n$. Тогда

$$\psi_{k'}(\mathbf{r} + \mathbf{lc}) = e^{ik'lc} \psi_{k'}(\mathbf{r}) = e^{i(k + 2\pi n/c)lc} \psi_{k'}(\mathbf{r}) = e^{iklc} \psi_{k'}(\mathbf{r}).$$

Для определенности значения k выбирают в интервале $-\pi/c < k \leq \pi/c$ (в так называемой первой зоне Бриллюэна для однопериодической системы). Величину k называют волновым вектором или квазиимпульсом.

Иногда бывает удобно считать, что полимер состоит из конечного, а не из бесконечного числа L повторяющихся элементов, а чтобы избежать влияния концевых эффектов, полагать, что полимер замкнут в кольцо так, что первая ячейка соединена с последней. (Этот прием называют введением циклических граничных условий Борна–Кармана.) Тогда в результате L трансляций система переходит сама в себя:

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{Lc}) = e^{ikLc} \psi_k(\mathbf{r}) = \psi_k(\mathbf{r}), \quad (27)$$

откуда следует, что k на интервале $-\pi/c \leq k \leq \pi/c$ принимает L дискретных значений, отвечающих условию:

$$k = \frac{2\pi}{cL} m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L/2. \quad (28)$$

Если L достаточно велико, например порядка числа Авогадро, то электронное строение бесконечной линейной цепочки и замкнутого кольца не будет различаться.

В заключение покажем, что, если гамильтониан \hat{H} характеризуется трансляционной симметрией (18), а функции $\varphi_k(\mathbf{r})$ и $\varphi_{k'}(\mathbf{r})$, не являясь собственными функциями \hat{H} , удовлетворяют теореме Блоха (26), то оператор \hat{H} не смешивает этих функций:

$$\langle \varphi_{k'}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi_k(\mathbf{r}) \rangle = 0, \quad \text{если } k \neq k'. \quad (29)$$

Действительно,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{k'}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi_k(\mathbf{r}) \rangle &= \int \varphi_{k'}^*(\mathbf{r}) \hat{H}(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= e^{i(k-k')l} \int \varphi_{k'}^*(\mathbf{r}-l\mathbf{c}) \hat{H}(\mathbf{r}-l\mathbf{c}) \varphi_k(\mathbf{r}-l\mathbf{c}) d(\mathbf{r}-l\mathbf{c}) = \\ &= e^{i(k-k')l} \langle \varphi_{k'} | \hat{H} | \varphi_k \rangle. \end{aligned}$$

Сравнивая левую и правую часть этого равенства при $e^{i(k-k')l} \neq 0$, получаем (29).

2.3.2. Симметрия графитового слоя

Идеальный не содержащий дефектов графитовый слой (графен) — пример двумерной системы с трансляционной симметрией. Он характеризуется двумя элементарными векторами трансляций \mathbf{c}_1 и \mathbf{c}_2 длиной $c = \sqrt{3}d$ (C-C), где d (C-C) = 1,42 Å — длина связи между соседними атомами С (рис. 191):

$$\mathbf{c}_1 = c \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{x}, \frac{1}{2} \mathbf{y} \right), \quad \mathbf{c}_2 = c \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{x}, \frac{1}{2} \mathbf{y} \right).$$

Здесь \mathbf{x} и \mathbf{y} — единичные векторы. В элементарной ячейке графена два атома С. Они принадлежат подрешеткам А и В, причем каждый атом одной подрешетки окружен тремя атомами другой подрешетки. Атомы разных подрешеток не переводятся друг в друга с помощью трансляций.

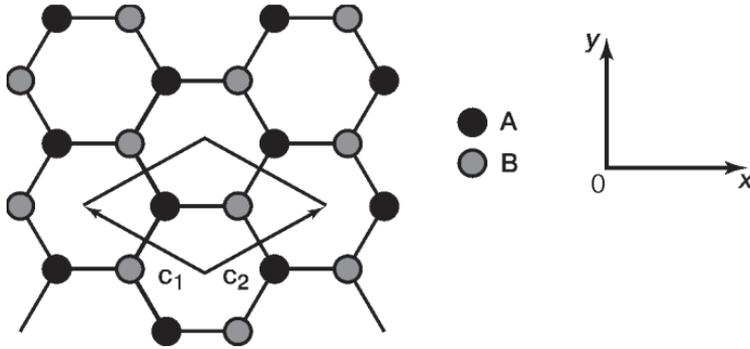


Рис. 191. Фрагмент графитового слоя в плоскости xy

Векторы $\mathbf{l} = l_1 \mathbf{c}_1 + l_2 \mathbf{c}_2$ с целыми l_1 и l_2 образуют прямую решетку графита.

Чтобы получить для двумерного случая разложение периодической функции

$$f(\mathbf{r} + l_1 \mathbf{c}_1 + l_2 \mathbf{c}_2) = f(\mathbf{r})$$

в ряд Фурье, определим базисные векторы \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 обратной решетки графита с помощью уравнения:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{c}_j = 2\pi \delta_{ij}.$$

Откуда

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{c} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{x}, \mathbf{y} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{c} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{x}, \mathbf{y} \right).$$

Абсолютная величина этих векторов $b = |\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 4\pi / c\sqrt{3}$. Векторы $\mathbf{g} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2$ определяют положения всех узлов обратной решетки. Легко убедиться, что для скалярных произведений векторов прямой и обратной решетки справедливо соотношение:

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi (n_1 l_1 + n_2 l_2),$$

а разложение по векторам обратной решетки

$$f(\mathbf{r}) = \sum_g A_g \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r})$$

с постоянными коэффициентами A_g обладает периодичностью прямой решетки:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r} + \mathbf{l}) &= \sum_g A_g \exp\{i\mathbf{g}(\mathbf{r} + \mathbf{l})\} = \sum_g A_g \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{g}\mathbf{l}) = \\ &= \sum_g A_g \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Как и в однопериодической системе, оператор Гамильтона графита инвариантен относительно трансляций, поэтому электронная плотность графита $\rho(\mathbf{r})$ должна быть периодической функцией вектора трансляций $\mathbf{l} = l_1\mathbf{c}_1 + l_2\mathbf{c}_2$, а его волновая функция должна удовлетворять теореме Блоха:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + l_1\mathbf{c}_1 + l_2\mathbf{c}_2) = e^{i\mathbf{k}(l_1\mathbf{c}_1 + l_2\mathbf{c}_2)} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Как и в одномерном случае, $|\mathbf{k}|$ имеет размерность обратную длине и определяется с точностью до вектора обратной решетки \mathbf{g} , поэтому \mathbf{k} выбирают в первой зоне Бриллюэна, которая для графитового слоя имеет вид правильного шестиугольника.

Как и для полимеров, важная роль теоремы Блоха состоит в том, что оператор Гамильтона не смешивает блоховских функций с разными значениями \mathbf{k} :

$$\langle \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = 0, \quad \text{если } \mathbf{k} \neq \mathbf{k}'.$$

2.4. Метод ЛКАО для полимеров

2.4.1. Цепочка из атомов водорода

Начнем с нескольких иллюстраций применения метода ЛКАО к бесконечным системам. В качестве простейшего примера рассчитаем электронное строение замкнутой цепочки из L атомов водорода с одним атомом в элементарной ячейке и, соответственно, одной базисной s -орбиталью в расчете на элементарную ячейку [273]. Будем искать волновую функцию в виде:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l=1}^L e^{i\mathbf{k}l\mathbf{c}} s(\mathbf{r} - l\mathbf{c}), \quad (30)$$

где $s(\mathbf{r} - l\mathbf{c})$ — $1s$ -орбиталь атома водорода, расположенного в точке $l\mathbf{c}$. Базис из делокализованных функций $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ с L различными значениями \mathbf{k} эквивалентен чисто атомному базису из L функций $s(\mathbf{r} - l\mathbf{c})$, локализованных на L узлах решетки. Преимущество базиса (30) в том, что функции (30) удовлетворяют теореме Блоха.

Действительно,

$$\begin{aligned}\psi_k(\mathbf{r} + l'\mathbf{c}) &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l=1}^L e^{ikl\mathbf{c}} s(\mathbf{r} + l'\mathbf{c} - l\mathbf{c}) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikl'\mathbf{c}} \sum_{l=1}^L e^{ik(l-l')\mathbf{c}} s[\mathbf{r} - (l-l')\mathbf{c}] = e^{ikl'\mathbf{c}} \psi_k(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

Здесь принято во внимание, что в циклической цепочке $l-l'$ пробегает по всем атомам, когда l принимает значения от 1 до L . Так как оператор Гамильтона не смешивает блоховские функции с разными значениями волнового вектора, орбитали $\psi_k(\mathbf{r})$ являются собственными функциями H и

$$E_k = \langle \psi_k(\mathbf{r}) | H | \psi_k(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{L} \sum_{l, l'=1}^L e^{ik(l-l')\mathbf{c}} \langle s(\mathbf{r} - l'\mathbf{c}) | H | s(\mathbf{r} - l\mathbf{c}) \rangle.$$

Атомные функции быстро спадают с расстоянием, поэтому можно ограничиться приближением ближайших соседей. Тогда

$$E_k = \alpha_s + (e^{-ikc} + e^{ikc}) \langle s(\mathbf{r}) | H | s(\mathbf{r} + \mathbf{c}) \rangle = \alpha_s + 2\beta_s \cos(kc). \quad (31)$$

Зависимость энергии полимера от волнового вектора называют законом дисперсии электронов, или дисперсионной кривой. В данном случае дисперсионная кривая имеет вид косинусоиды (рис. 192).

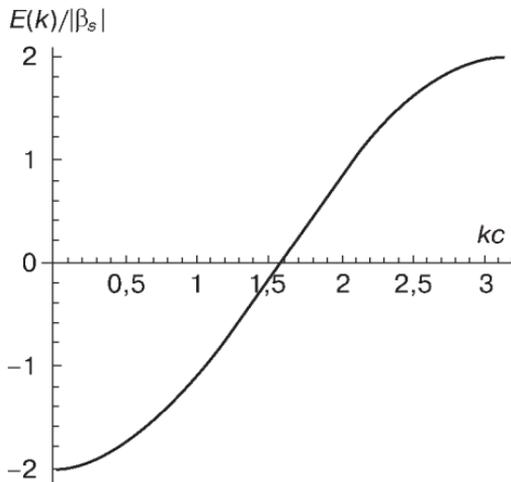


Рис. 192. Зонная структура цепочки из атомов водорода. Энергия приведена в единицах β_s ; значение α_s выбрано за начало отсчета энергии

Так как интеграл перескока $\beta_s < 0$, минимум электронной энергии E_k расположен при $k = 0$, т. е. в центре зоны Бриллюэна, а максимум — на краю этой зоны при $k = \pm \pi/c$. Число разрешенных состояний в замкнутой цепочке из атомов водорода и число электронов равно L . Так как на каждом электронном уровне в соответствии с принципом Паули могут размещаться два электрона, единственная зона водородной цепочки должна быть заполнена электронами наполовину. Энергетическая щель между дважды занятыми и вакантными уровнями отсутствует, поэтому такая цепочка должна обладать металлическим типом проводимости и электронного спектра. Уровень Ферми, разделяющий занятые и вакантные состояния, расположен при $E_k = \alpha_s$ в точках $k = \pm \pi/2c$, т. е. в точности посередине между центром и границей зоны Бриллюэна. Наконец, так как дисперсионная кривая (31) симметрична относительно замены k на $-k$, можно ограничиться рассмотрением половины зоны Бриллюэна с $0 \leq k \leq \pi/c$.

2.4.2. π -Уровни карбина

Полученные результаты легко обобщаются на случай π -состояний линейной углеродной цепочки со всеми равными двойными длинами связей. Ей соответствует классическая химическая структура $\dots=C=C\dots$. Будем считать, что ось трансляций совпадает с осью z . Тогда $2s$ - и $2p_z$ -функции образуют две sp -гибридные σ -орбитали. Используя теперь в качестве базиса валентные p_x - и p_y -орбитали атомов C, построим два набора базисных блоховских функций

$$\psi_k^x(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l=1}^L e^{iklc} p_x(\mathbf{r} - l\mathbf{c}), \quad \psi_k^y(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l=1}^L e^{iklc} p_y(\mathbf{r} - l\mathbf{c}). \quad (32)$$

Гамильтониан не смешивает функции (32): матричный элемент $\langle \psi_k^x(\mathbf{r}) | H | \psi_k^y(\mathbf{r}) \rangle = 0$, так как $\psi_k^x(\mathbf{r})$ и $\psi_k^y(\mathbf{r})$ по-разному преобразуются, например, при отражении в плоскости xz . Функция $\psi_k^y(\mathbf{r})$ и гамильтониан при этом не меняются, а $\psi_k^x(\mathbf{r})$ умножается на -1 . Поэтому при таком преобразовании симметрии интеграл $\langle \psi_k^x(\mathbf{r}) | H | \psi_k^y(\mathbf{r}) \rangle$, с одной стороны, не должен изменяться, а с другой стороны — умножаться на минус единицу, что возможно лишь при его обращении в нуль.

Таким образом, при равных длинах связей С=С π -зона углеродной цепочки двукратно вырождена, наполовину заполнена электронами, а законы дисперсии для p_x - и p_y -электронов описываются тем же уравнением, что и s -состояния водородной цепочки:

$$E_k^x = E_k^y = \alpha_\pi + 2\beta_\pi \cos(kc). \quad (33)$$

Рассмотрим теперь π -зоны в линейной цепочке с альтернированием. Ей соответствует классическая химическая структура из чередующихся тройных и одинарных связей ...-C≡C-C≡C-... В элементарной ячейке такой цепочки два атома и, соответственно, четыре π -электрона, две p_x - и две p_y -орбитали. Функции p_x - и p_y -типа, по-прежнему, не будут взаимодействовать, что должно приводить к двукратно вырожденным зонам. Для расчета законов дисперсии обратимся к базисным блоховским функциям

$$\begin{aligned} \psi_k^{\pi,1}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l=1}^L e^{iklc} p_{\pi,1}(\mathbf{r}-l\mathbf{c}), \\ \psi_k^{\pi,2}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l=1}^L e^{iklc} p_{\pi,2}(\mathbf{r}-l\mathbf{c}). \end{aligned} \quad (34)$$

Здесь через $p_{\pi,1}(\mathbf{r}-l\mathbf{c})$ и $p_{\pi,2}(\mathbf{r}-l\mathbf{c})$ обозначены p_x - или p_y -орбитали первого и второго атома С в ячейке l . В этом базисе секулярное уравнение имеет вид:

$$\det \begin{vmatrix} \langle \psi_k^{\pi,1}(\mathbf{r}) | H | \psi_k^{\pi,1}(\mathbf{r}) \rangle - E & \langle \psi_k^{\pi,1}(\mathbf{r}) | H | \psi_k^{\pi,2}(\mathbf{r}) \rangle \\ \langle \psi_k^{\pi,2}(\mathbf{r}) | H | \psi_k^{\pi,1}(\mathbf{r}) \rangle & \langle \psi_k^{\pi,2}(\mathbf{r}) | H | \psi_k^{\pi,2}(\mathbf{r}) \rangle - E \end{vmatrix} = 0. \quad (35)$$

В приближении ближайших соседей

$$\begin{aligned} \langle \psi_k^{\pi,1}(\mathbf{r}) | H | \psi_k^{\pi,1}(\mathbf{r}) \rangle &= \langle \psi_k^{\pi,2}(\mathbf{r}) | H | \psi_k^{\pi,2}(\mathbf{r}) \rangle = \alpha_\pi, \\ \langle \psi_k^{\pi,1}(\mathbf{r}) | H | \psi_k^{\pi,2}(\mathbf{r}) \rangle &= \beta_\pi + \beta'_\pi e^{ikc}, \\ \langle \psi_k^{\pi,2}(\mathbf{r}) | H | \psi_k^{\pi,1}(\mathbf{r}) \rangle &= \beta_\pi + \beta'_\pi e^{-ikc}, \end{aligned}$$

где β_π и β'_π — интегралы перескока, отвечающие более короткой связи С≡С и более длинной С-С-связи между атомами С. В результате имеем:

$$E^\pm(k) = \alpha_\pi \pm (\beta_\pi^2 + \beta_\pi'^2 + 2\beta_\pi\beta_\pi' \cos kc)^{1/2}. \quad (36)$$

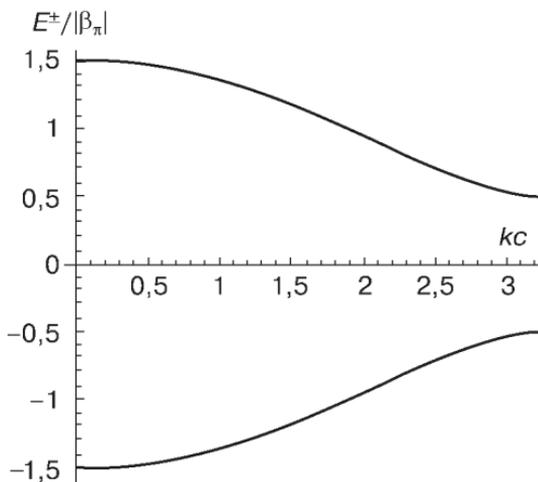


Рис. 193. Зонная структура карбина при учете чередования длин связей для случая $\beta'_\pi = \beta_\pi/2$

Уравнение (36) описывает две дисперсионные кривые, одна из которых, $E^-(k)$, расположена ниже, а вторая, $E^+(k)$, выше атомного p -уровня (рис. 193). Они отвечают, соответственно, полностью заполненной электронами валентной зоне и полностью незаполненной зоне проводимости. Ширина запрещенной зоны равна $2|\beta_\pi + \beta'_\pi|$ при $k = 0$ и $2|\beta_\pi - \beta'_\pi|$ при $k = \pi/c$. Итак, такой полимер должен быть полупроводником с прямой минимальной щелью на краю зоны Бриллюэна.

2.4.3. π -Зоны нанотрубок (n, n)

Начнем обсуждение с нехиральных нанотрубок (n, n) типа «кресло». Элементарная трансляционная ячейка таких нанотрубок содержит $4n$ атомов С, p_π -орбиталей и π -электронов. Если использовать только трансляционную симметрию системы (как это описано выше на примере одноатомных цепочек), можно построить $4n$ базисных блоховских функций, и тогда законы дисперсии π -электронов будут решениями секулярного уравнения порядка $4n$, зависящего от кулоновского и резонансного интегралов α и β . Однако нанотрубка обладает не только трансляционной симметрией, но и симметрией относительно вращений вокруг оси нанотрубки, что позволяет существенно понизить размерность секулярного уравнения.

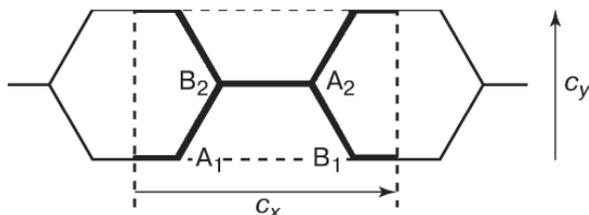


Рис. 194. Элементарная ячейка нанотрубки (n, n) при учете поворотов вокруг оси нанотрубки (ось y)

Представим нанотрубку как результат сворачивания ленты, вырезанной из графитового слоя, так что трансляционная ось нанотрубки совпадает с осью y графитового слоя. Тогда трансляции графитового слоя вдоль оси x при переходе к нанотрубке (n, n) превращаются в n поворотов вокруг ее оси. Таким образом, нанотрубка оказывается циклической в двух измерениях: для вращения вокруг оси нанотрубки — из-за очевидных геометрических соображений, а для оси трансляций — в силу граничных условий Борна–Кармана.

Элементарную ячейку нанотрубки (n, n) можно представить как прямоугольник со сторонами $c_y = c$ и $c_x = \sqrt{3}c$ (рис. 194). В ячейке содержатся четыре атома углерода, два из которых принадлежат подрешетке А, а другие два — подрешетке В. Соответственно, мы можем построить четыре базисные блоховские функции

$$\psi_{A_1}^{\pi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l_x, l_y} e^{i(k_x l_x c_x + k_y l_y c_y)} p_{A_1}^{\pi}(\mathbf{r} - l_x \mathbf{c}_x - l_y \mathbf{c}_y), \quad (37)$$

$$\psi_{B_1}^{\pi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l_x, l_y} e^{i(k_x l_x c_x + k_y l_y c_y)} p_{B_1}^{\pi}(\mathbf{r} - l_x \mathbf{c}_x - l_y \mathbf{c}_y), \quad (38)$$

$$\psi_{A_2}^{\pi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l_x, l_y} e^{i(k_x l_x c_x + k_y l_y c_y)} p_{A_2}^{\pi}(\mathbf{r} - l_x \mathbf{c}_x - l_y \mathbf{c}_y), \quad (39)$$

$$\psi_{B_2}^{\pi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l_x, l_y} e^{i(k_x l_x c_x + k_y l_y c_y)} p_{B_2}^{\pi}(\mathbf{r} - l_x \mathbf{c}_x - l_y \mathbf{c}_y) \quad (40)$$

и в этом базисе в приближении ближайших соседей определить секулярное уравнение четвертого порядка для законов дисперсии π -электронов:

$$\det \begin{vmatrix} \alpha_\pi - E & \langle \psi_{A_1}^\pi | H | \psi_{B_1}^\pi \rangle & 0 & \langle \psi_{A_1}^\pi | H | \psi_{B_2}^\pi \rangle \\ \langle \psi_{B_1}^\pi | H | \psi_{A_1}^\pi \rangle & \alpha_\pi - E & \langle \psi_{B_1}^\pi | H | \psi_{A_2}^\pi \rangle & 0 \\ 0 & \langle \psi_{A_2}^\pi | H | \psi_{B_1}^\pi \rangle & \alpha_\pi - E & \langle \psi_{A_2}^\pi | H | \psi_{B_2}^\pi \rangle \\ \langle \psi_{B_2}^\pi | H | \psi_{A_1}^\pi \rangle & 0 & \langle \psi_{B_2}^\pi | H | \psi_{A_2}^\pi \rangle & \alpha_\pi - E \end{vmatrix} = 0, \quad (41)$$

где

$$\begin{aligned} \langle \psi_{A_1}^\pi | H | \psi_{B_1}^\pi \rangle &= \beta_\pi \exp(ik_x c_x), \\ \langle \psi_{A_1}^\pi | H | \psi_{B_2}^\pi \rangle &= \langle \psi_{B_1}^\pi | H | \psi_{A_2}^\pi \rangle = \beta_\pi [1 + \exp(ik_y c_y)], \\ \langle \psi_{A_2}^\pi | H | \psi_{B_2}^\pi \rangle &= \beta_\pi. \end{aligned}$$

Решения этого уравнения имеют вид:

$$E(k_x, k_y) = \alpha_\pi \pm |\beta_\pi| \left(1 \pm 4 \cos \frac{k_y c_y}{2} \cos \frac{k_x c_x}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y c_y}{2} \right)^{1/2}. \quad (42)$$

Заметим, что проекция k_y волнового вектора обратной решетки на ось y совпадает с единственным трансляционным волновым вектором k нанотрубки, а проекции k_x соответствует набор n значений

$$k_x^m = \frac{m}{n} \frac{2\pi}{\sqrt{3}c}, \quad m = 1, \dots, n. \quad (43)$$

Окончательно уравнения для расчета электронных уровней нанотрубок (n, n) принимают вид [103]:

$$\begin{aligned} E_{n,m}^\pm(k) &= \alpha_\pi \pm |\beta_\pi| \left(1 \pm 4 \cos \frac{kc}{2} \cos \frac{\pi m}{n} + 4 \cos^2 \frac{kc}{2} \right)^{1/2}, \quad (44) \\ -\pi/c < k < \pi/c, \quad m &= 1, \dots, n. \end{aligned}$$

Как и в графите, все уровни, расположенные ниже α , отвечают дважды заполненным состояниям валентной зоны, а лежащие выше α — вакантным уровням зоны проводимости. В уравнении для $E_{m,n}^\pm(k)$ валентной зоне отвечает знак минус,

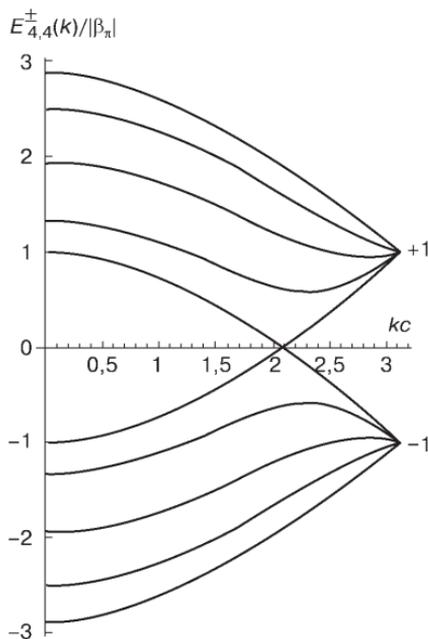


Рис. 195. π -Зоны нанотрубки (4, 4)

а зоне проводимости — плюс перед интегралом перескока. Положение уровня Ферми совпадает с энергией p -орбитали α_{π} в свободном атоме углерода.

На рис. 195 в качестве примера приведена зонная структура нанотрубки (4, 4). Можно видеть, что дисперсионные кривые валентной зоны и зоны проводимости расположены симметрично относительно уровня Ферми. Некоторые из них дважды вырождены, поэтому общее число кривых меньше шестнадцати — числа атомов в трансляционной элементарной ячейке. Состояния валентной зоны и зоны проводимости пересекаются в точке $k = (2/3)\pi/c$. Таким образом, щель между этими зонами отсутствует, а нанотрубка (4, 4) обладает металлическим типом зонной структуры.

Легко убедиться, что вывод о металлическом типе зонной структуры справедлив для всех нанотрубок типа «кресло». Действительно, второе слагаемое в уравнении (44) для $E_{n,m}(k)$ обращается в нуль при подстановке $m = n$ и $k = (2/3)\pi/c$, а значит, положение потолка валентной зоны и дна зоны проводимости совпадает с энергией уровня Ферми.

2.4.4. π -Зоны нанотрубок ($n, 0$)

Рассчитаем теперь законы дисперсии электронов для нехиральных нанотрубок ($n, 0$) типа «зигзаг». Элементарная трансляционная ячейка таких нанотрубок содержит $4n$ атомов С, p_π -орбиталей и π -электронов. Однако и здесь нанотрубка обладает не только трансляционной симметрией, но и вращательной симметрией относительно оси нанотрубки. Снова представим нанотрубку как результат такого сворачивания вырезанной из графитового слоя ленты, чтобы трансляционная ось нанотрубки совпадала с осью y графитового слоя. Тогда трансляции графитового слоя вдоль оси x при переходе к нанотрубке ($n, 0$) превращаются в n поворотов вокруг ее оси.

Элементарная ячейка нанотрубки ($n, 0$) — прямоугольник со сторонами $c_y = \sqrt{3}c$ и $c_x = c$ (рис. 196).

Четыре базисные блоховские функции (37)–(40) и секулярное уравнение четвертого порядка для $E(k_x, k_y)$ (41) имеют прежний вид, но ненулевые недиагональные матричные элементы изменятся:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{A_1}^\pi | H | \psi_{B_1}^\pi \rangle &= \beta_\pi, \\ \langle \psi_{A_1}^\pi | H | \psi_{B_2}^\pi \rangle &= \langle \psi_{B_1}^\pi | H | \psi_{A_2}^\pi \rangle = \beta_\pi [1 + \exp(ik_x c_x)], \\ \langle \psi_{A_2}^\pi | H | \psi_{B_2}^\pi \rangle &= \beta_\pi \exp(ik_y c_y). \end{aligned}$$

В результате находим:

$$E(k_x, k_y) = \alpha_\pi \pm |\beta_\pi| \left(1 \pm 4 \cos \frac{k_y c_y}{2} \cos \frac{k_x c_x}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_x c_x}{2} \right)^{1/2}. \quad (45)$$

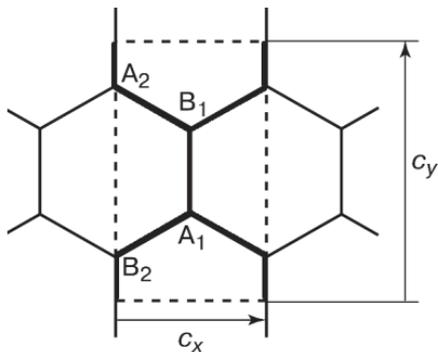


Рис. 196. Элементарная ячейка нанотрубки ($n, 0$) при учете поворотов вокруг оси нанотрубки (ось y)

По-прежнему, k_y совпадает с единственным трансляционным волновым вектором k нанотрубки, но теперь k варьируется в интервале от $-\pi/\sqrt{3} c$ до $\pi/\sqrt{3} c$ из-за возрастания в $\sqrt{3}$ раз размера элементарной ячейки c_y прямой решетки нанотрубки $(n, 0)$ по сравнению с (n, n) и, как следствие, такого же уменьшения размера ячейки обратной решетки. Проекция k_x соответствует дискретный набор n значений

$$k_x^m = \frac{m}{n} \frac{2\pi}{c}, \quad m = 1, \dots, n. \tag{46}$$

Возрастание k_x^m в нанотрубке типа «зигзаг» по сравнению с нанотрубкой типа «кресло» в $\sqrt{3}$ раз отражает такое же уменьшение размера элементарной ячейки в направлении x . Окончательно уравнение для расчета электронных уровней нанотрубок $(n, 0)$ принимает вид [103]:

$$E_{n,m}^{\pm}(k) = \alpha_{\pi} \pm |\beta_{\pi}| \left(1 \pm 4 \cos \frac{k\sqrt{3}c}{2} \cos \frac{\pi m}{n} + 4 \cos^2 \frac{\pi m}{n} \right)^{1/2}, \tag{47}$$

$$-\pi/\sqrt{3} c < k < \pi/\sqrt{3} c, \quad m = 1, \dots, n.$$

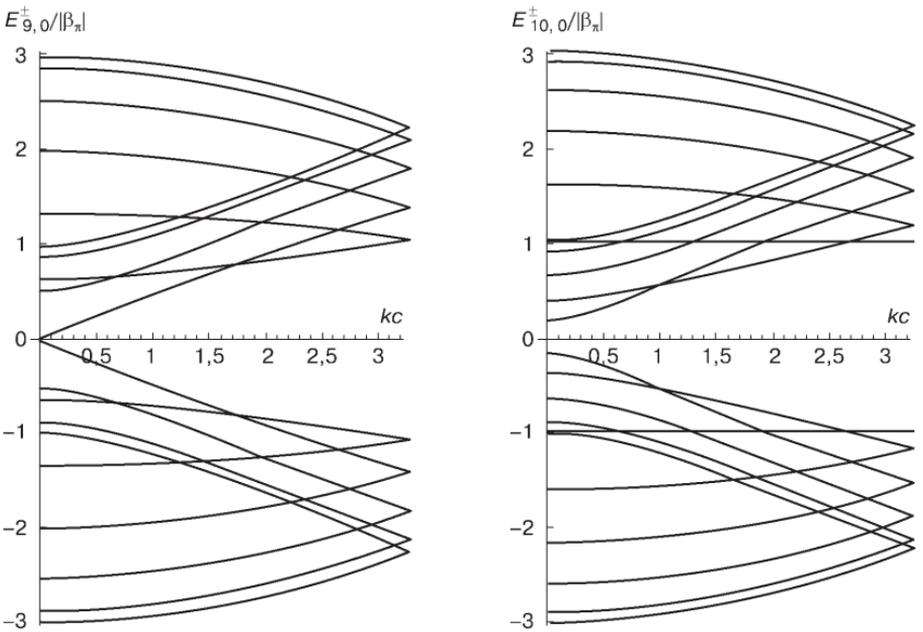


Рис. 197. π -Зоны нанотрубок типа «зигзаг» $(9, 0)$ и $(10, 0)$ — слева и справа соответственно

На рис. 197 в качестве примеров приведены результаты численных расчетов зонной структуры нанотрубок (9, 0) и (10, 0). Согласно расчетам, нанотрубка (10, 0) является полупроводником с прямой оптической щелью в центре зоны Бриллюэна $k = 0$. В случае нанотрубки (9, 0) эта щель отсутствует — потолок валентной зоны и дно зоны проводимости касаются в этой точке. Можно убедиться, что такой металлический характер зонной структуры должен наблюдаться для всех нанотрубок $(n, 0)$, для которых n кратно трем. Действительно, в этом случае при $k = 0$ для $m = n/3$ и $m = 2n/3$ второе слагаемое в (47)

$$|\beta_\pi| \left| \left(1 - 2 \cos \frac{\pi m}{n} \right) \right|$$

обращается в нуль, и энергия потолка валентной зоны совпадает с энергией дна зоны проводимости.

2.4.5. π -Зоны нанотрубок (n, m)

Наконец, без подробного вывода дисперсионных кривых остановимся на хиральных нанотрубках. В нанотрубках (n, m) щель между валентной зоной и зоной проводимости будет отсутствовать, если разность $(n - m)$ кратна трем. Чтобы убедиться в этом, можно воспользоваться аналитическим выражением для законов дисперсии графитового слоя [103]:

$$E_{Gr}^\pm(k_x, k_y) = \alpha_\pi \pm |\beta_\pi| \left[1 + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3} k_x c}{2} \right) \cos \left(\frac{k_y c}{2} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{k_y c}{2} \right) \right]^{1/2}. \quad (48)$$

Здесь k_x и k_y меняются непрерывно в пределах гексагональной зоны Бриллюэна графита. Для перехода от электронной структуры графита к электронной структуре нанотрубки необходимо перейти от векторов k_x и k_y к новым векторам, один из которых ориентирован вдоль оси нанотрубки и непрерывно меняется в одномерной зоне Бриллюэна, а второй — перпендикулярен ему и принимает дискретные значения. Тогда щель между валентной зоной и зоной проводимости будет отсутствовать, если

$$n - m = 3q, \quad \text{где } q = 0, 1, \dots$$

2.4.6. π -Зоны нанотрубок с простыми аддендами

Переход к химически модифицированным нанотрубкам резко расширяет круг рассматриваемых систем. Один из простейших способов модификации нанотрубок состоит в присоединении аддендов — атомов или групп, которые ковалентно связываются с их поверхностью, изменяя сетку углеродных π -связей, с участием которой осуществляется перенос заряда в нанотрубках.

Для конкретности можно считать, что присоединяются атомы фтора, тем более, что фторированные нанотрубки получают экспериментально, и фтор при этом, как свидетельствуют данные колебательной спектроскопии, ковалентно связывается с атомами углерода [275, 276].

Результаты расчетов полной энергии показывают, что присоединение атомов F с внешней стороны нанотрубки более выгодно, чем с внутренней (на 80 кДж/моль), и что при последовательном присоединении атомы фтора должны располагаться вдоль оси, образуя цепочки, как это показано ниже на структурных формулах модифицированных нехиральных нанотрубок:

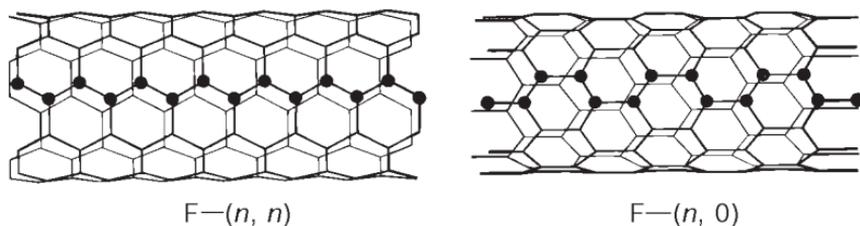


Рис. 198. Фторированные нанотрубки (точками здесь обозначено положение атома F, ковалентно связанного с атомами C)

2.4.6.1. Нанотрубки $F-(n, n)$

Как же изменятся π -зоны нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг» при такой химической модификации соединений?

Углеродная трубка типа (n, n) обладает осью симметрии порядка n , а ее элементарная трансляционная ячейка содержит $4n$ атомов C. Общей особенностью электронного строения таких нанотрубок является $2n$ -кратное вырождение уровней на краю зоны Бриллюэна при $kc = \pi$ и $E = \alpha_\pi \pm \beta_\pi$, а также пересечение состояний валентной зоны и зоны проводимости в точке $kc = 2\pi/3$ на уровне Ферми при $E = \alpha_\pi$. Последним обстоятельством обусловле-

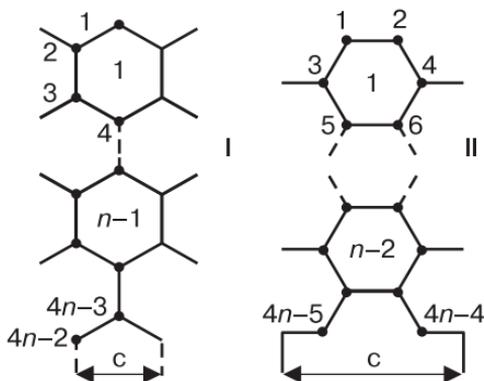


Рис. 199. Нумерация бензольных колец и атомов в элементарных ячейках нанотрубок $F-(n, n)$ и $F-(n, 0)$: слева и справа соответственно

ны металлические свойства всех нанотрубок (n, n) . Четыре дисперсионные кривые невырождены, а 2 $(n - 1)$ дважды вырождены. Образование цепочки из аддендов понижает симметрию нанотрубки и уменьшает на два число π -электронов и атомов C , участвующих в сопряжении. Нанотрубка $F-(n, n)$ топологически эквивалентна ленте с элементарной ячейкой I, приведенной на рис. 199.

С учетом трансляционной симметрии матричные элементы хюккелевского гамильтониана принимают вид:

$$\begin{aligned}
 H_{jj} &= \alpha_{\pi}, & j &= 1, 2, \dots, 4n - 2; \\
 H_{12} = H_{56} = \dots = H_{j, j+1} &= \beta_{\pi} + \beta_{\pi} e^{-ikc}, & j &= 1, 5, 9, \dots, 4n - 3; \\
 H_{23} = H_{45} = \dots = H_{j, j+1} &= \beta_{\pi}, & j &= 2, 4, \dots, 4n - 4; \\
 H_{34} = H_{78} = \dots = H_{j, j+1} &= \beta_{\pi} + \beta_{\pi} e^{ikc}, & j &= 3, 7, \dots, 4n - 5.
 \end{aligned}
 \tag{49}$$

Элементы нижнего треугольника получаются из элементов верхнего треугольника с помощью комплексного сопряжения: $H_{ji} = H_{ij}^*$, $j > i$.

Окончательно, хюккелевская матрица, определяющая законы дисперсии электронов в химически модифицированной нанотрубке $F-(n, n)$, имеет вид:

$$\left\| \begin{array}{cccccccc}
 \alpha_{\pi} & \beta_{\pi}(1 + e^{-ikc}) & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\
 \beta_{\pi}(1 + e^{ikc}) & \alpha_{\pi} & \beta_{\pi} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\
 0 & \beta_{\pi} & \alpha_{\pi} & \beta_{\pi}(1 + e^{ikc}) & 0 & \dots & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \beta_{\pi}(1 + e^{-ikc}) & \alpha_{\pi} & \beta_{\pi} & \dots & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \beta_{\pi} & \alpha_{\pi} & \dots & 0 & 0 \\
 \dots & \dots \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha_{\pi} & \beta_{\pi}(1 + e^{-ikc}) \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \beta_{\pi}(1 + e^{ikc}) & \alpha_{\pi}
 \end{array} \right\|$$

В частности, на краю зоны Бриллюэна, при $kc = \pi$, эта матрица принимает блочный вид. Она содержит $(2n - 2)$ матриц второго порядка

$$\begin{vmatrix} \alpha_\pi & \beta_\pi \\ \beta_\pi & \alpha_\pi \end{vmatrix}$$

и две матрицы первого порядка $\|\alpha_\pi\|$.

Таким образом, на краю зоны Бриллюэна имеются два уровня с энергиями $E = \alpha_\pi \pm \beta_\pi$ и кратностями вырождения $(2n - 2)$ и один двукратно вырожденный уровень с энергией $E = \alpha_\pi$. Состоянию с $E = \alpha_\pi$ отвечает уровень Ферми системы. Двукратное вырождение этого уровня указывает на отсутствие запрещенной зоны.

В качестве примера на рис. 200 приведены дисперсионные кривые для модифицированной трубки F-(5, 5). Можно видеть, что добавление аддендов приводит к расщеплению двукратно вырожденных π -зон исходной нанотрубки и модификации состояний в области уровня Ферми.

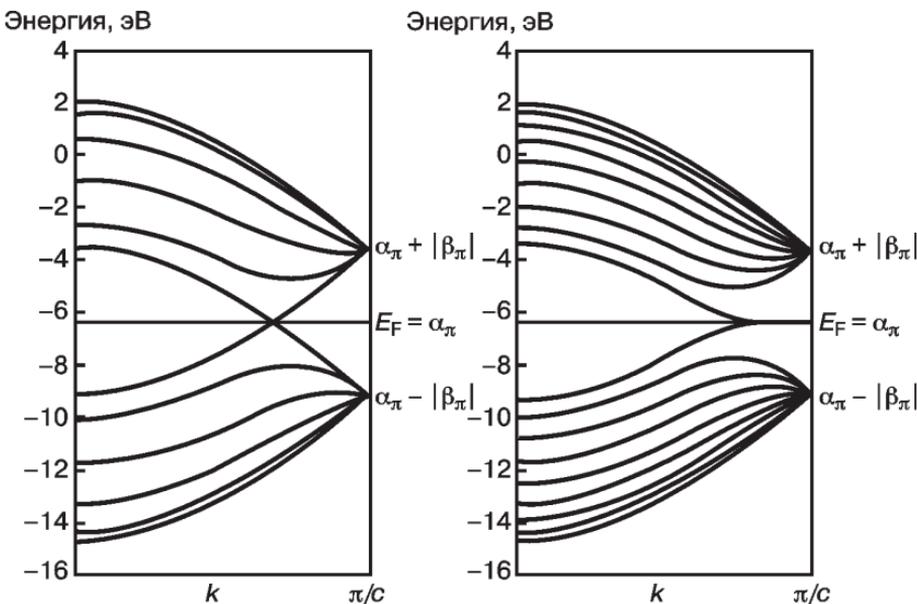
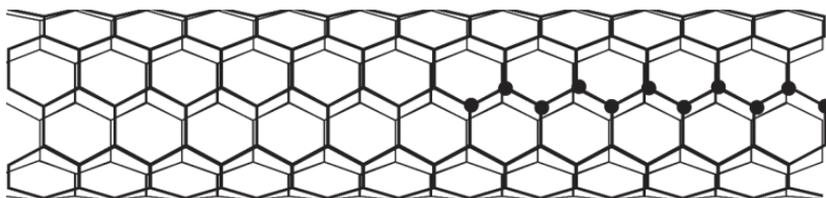


Рис. 200. π -Зоны нанотрубок (5, 5) и F-(5, 5) — слева и справа, соответственно, рассчитанные с параметрами $\alpha_\pi = -6,38$ эВ, $\beta_\pi = -2,79$ эВ, которые были найдены из спектров бензола [276]

две дисперсионные кривые валентной зоны и зоны проводимости пересекаются в точке $kc = 2\pi/3$, в модифицированной они лишь касаются на краю зоны Бриллюэна при $kc = \pi$. Таким образом, исходная нанотрубка обладает металлическим, а модифицированная — полуметаллическим типом зонной структуры. Наполовину модифицированная нанотрубка (n, n)



будет представлять собой молекулярный гетеропереход металл–полуметалл, независимо от ее толщины. Такая трубка может использоваться как резистор или как диод, проводящий в одном направлении: от металлического конца к полуметаллическому.

2.4.6.2. Нанотрубки F-($n, 0$)

Переход от чисто углеродной трубки ($n, 0$) к нанотрубке F-($n, 0$) с аддендами понижает симметрию системы и уменьшает на четыре число π -электронов. Топологическим эквивалентом трубки F-($n, 0$) является лента с приведенной на рис. 199 элементарной ячейкой II.

Матричные элементы хюккелевского гамильтониана для трубки F-($n, 0$) имеют вид:

$$\begin{aligned}
 H_{jj} &= \alpha_{\pi}, & j &= 1, 2, \dots, 4n - 4; \\
 H_{12} = H_{56} = \dots = H_{j, j+1} &= \beta_{\pi}, & j &= 1, 5, 9, \dots, 4n - 7; \\
 H_{13} = H_{24} = \dots = H_{j, j+2} &= \beta_{\pi}, & j &= 1, 2, \dots, 4n - 6; \\
 H_{34} = H_{78} = \dots = H_{j, j+1} &= \beta_{\pi} e^{-ikc}, & j &= 3, 7, \dots, 4n - 5; \\
 H_{ji} &= H_{ij}^*, & j &> i.
 \end{aligned} \tag{50}$$

Как показали расчеты (рис. 201), щель в запрещенной зоне модифицированных трубок F-($n, 0$) исчезает, если $(n + 1)$ кратно трем. В остальных случаях модифицированные трубки являются полупроводниками.

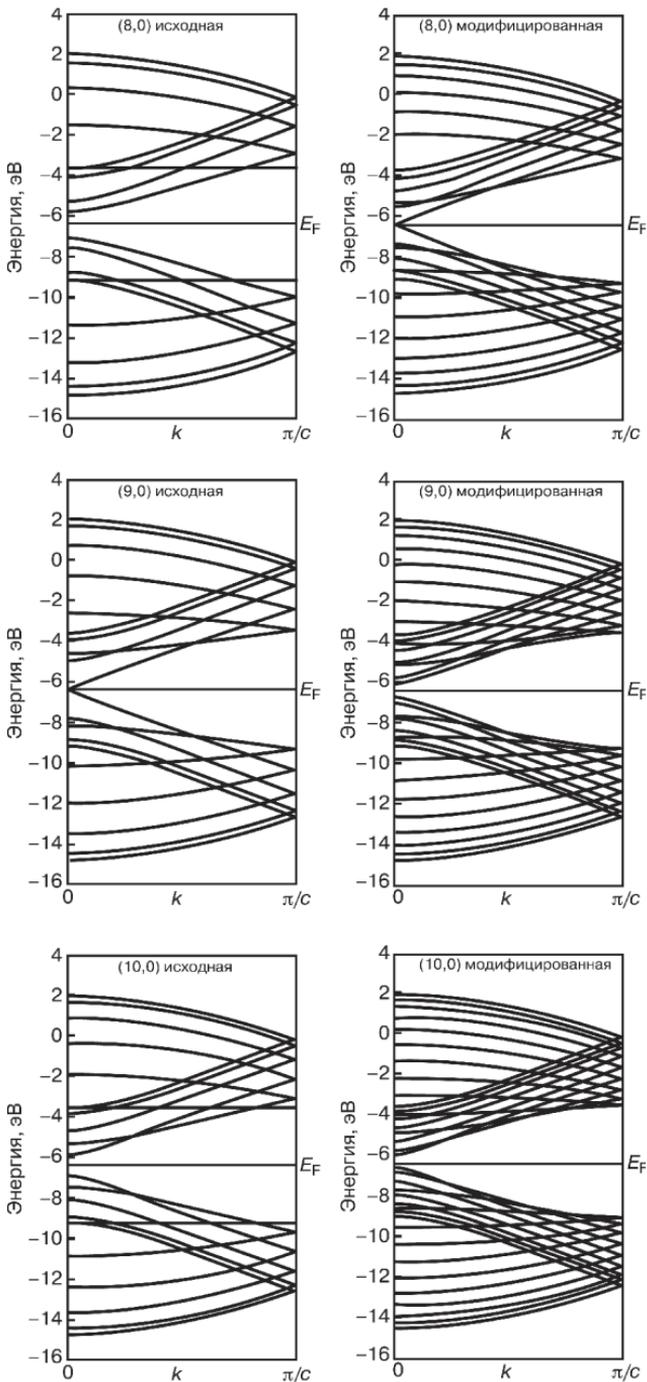
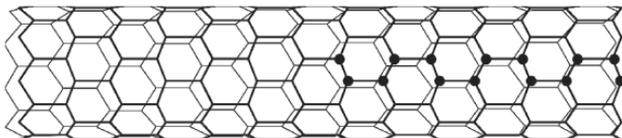


Рис. 201. π -Зоны исходных и модифицированных нанотрубок $(n, 0)$, рассчитанные с параметрами $\alpha_\pi = -6,38$ эВ и $\beta_\pi = -2,79$ эВ, которые были найдены из спектров бензола [276]

Таким образом, наполовину модифицированные нанотрубки ($n, 0$)



будут, в зависимости от n , образовывать гетеропереходы различных типов. Если $(n - 1)$ кратно трем ($n = 3l + 1, l = 1, 2, \dots$), то это будет гетеропереход полупроводник–полупроводник, причем ширина запрещенной щели в модифицированной части трубки примерно в 2 раза меньше, чем в исходной (рис. 202).

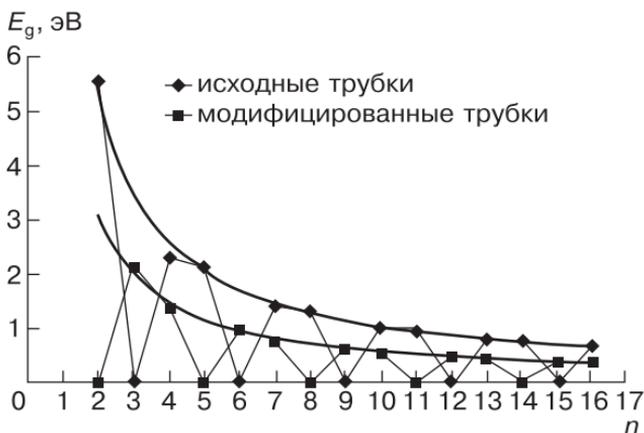


Рис. 202. Зависимость ширины запрещенной щели для исходных и модифицированных нанотрубок типа $(n, 0)$ от n , рассчитанная с параметрами $\alpha_\pi = -6,38$ эВ и $\beta_\pi = -2,79$ эВ, которые были найдены из спектров бензола [276]

При других значениях n образуется гетеропереход металл–полупроводник, но при n , кратном трем, металлическому концу соответствует немодифицированная часть нанотрубки, а при $n = 3l + 2$ — модифицированная.

2.5. Метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) в теории нанотрубок

Преыдуший материал являлся, по существу, кратким и неизбежно поверхностным обзором истории открытия, строения,

свойств и возможных технических приложений нанотрубок. Здесь будет рассмотрен реализованный нами метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) для расчета электронного строения нанотрубок [277–283].

В химическом плане, возможно, самые необычные свойства нанотрубок связаны с наличием полого канала вдоль оси трубки по всей ее длине. Путем легирования нанотрубок можно синтезировать материалы с новыми свойствами. Заполненные металлом углеродные нанотрубки получают электродуговым методом в присутствии катализатора. Ряд металлов внутри нанотрубки образует нанопровода постоянного диаметра, ориентированные вдоль оси трубки и проходящие по всей ее длине [284].

Электронная структура чисто углеродных нанотрубок, как отмечалось, первоначально была изучена в рамках метода МО ЛКАО в π -электронном приближении и приближении функционала локальной плотности. Однако метод ЛКАО не вполне пригоден для расчетов электронной структуры нанотрубок, интеркалированных атомами тяжелых элементов, например, переходными металлами. Кроме того, из расчетов кристаллов известно, что метод ЛКАО хорошо воспроизводит валентную зону, но не зону проводимости, так как стандартный ЛКАО-базис не включает делокализованные состояния.

Метод ЛПЦВ представляет собой распространение на системы с цилиндрической геометрией метода линейных присоединенных плоских волн (ЛППВ) — одного из наиболее точных в теории зонной структуры объемных твердых тел и применимого, в частности, к соединениям переходных металлов [285–288].

Цель данного раздела — дать описание метода ЛПЦВ и его применений к чистым и легированным $3d$ -металлами углеродным и борнитридным нанотрубкам, карбину, металлическим нанопроводам и некоторым другим системам. При описании метода ЛПЦВ мы будем использовать атомные единицы Ридберга, согласно которым постоянная Планка $\hbar = 1$, масса электрона $m = 1/2$ и заряд электрона $e = \sqrt{2}$.

2.5.1. Потенциал

2.5.1.1. Цилиндрический маффин-тин-потенциал

Как обычно в зонной теории, будем исходить из одноэлектронной модели, т. е. будем считать, что электронная волновая функция описывается детерминантом (7). Тогда задача расчета элек-

тронных уровней нанотрубки сводится к решению одноэлектронного уравнения Шрёдингера (9), в котором гамильтониан \hat{H} теперь принимает вид: $\hat{H} = -\Delta + u(\mathbf{r})$. При расчете электронной структуры многоатомной системы центральной проблемой является выбор электронного потенциала $u(\mathbf{r})$. В методе ЛПЦВ для построения этого потенциала используется ячеечное приближение и приближение локальной плотности для обменного взаимодействия.

С целью упрощения вычислений зонной структуры твердых тел еще в 1937 г. Слэтер предложил так называемое ячеечное или, более точно, маффин-тин (muffin-tin) приближение для электронного потенциала кристаллов. (Точный перевод выражения *muffin-tin-потенциал* означает потенциал в виде сковороды для выпечки булочек.) Идея этого приближения состоит в разбиении пространства кристалла на области двух типов: области атомов и межатомные области. Каждый атом многоатомной системы окружается сферой (МТ-сферой). В окрестностях атомов, т. е. в областях МТ-сфер, потенциал считается сферически симметричным, зависящим только от расстояния до ядра, и описывается как быстро меняющийся приближенно атомный потенциал. В пространстве между МТ-сферами электронный потенциал изменяется существенно медленнее, чем в области атомов и в МТ-приближении считается постоянным. Обычно постоянный потенциал межсферной области выбирается за начало отсчета энергии, т. е. полагается равным нулю.

Радиусы маффин-тин-сфер выбираются так, чтобы сферы соседних атомов соприкасались, что соответствует максимально большому объему неперекрывающихся маффин-тин-областей. Такой выбор физически довольно очевиден: только внутри маффин-тин-сфер содержится информация (электронная плотность и потенциал) о химической природе атомов, составляющих многоатомную систему. При максимально большом выборе маффин-тин-областей содержится максимальное количество этой информации.

Существенное различие между кристаллами и наноматериалами состоит в том, что в кристалле движение электронов неограниченно во всех направлениях, а в наноматериале оно лимитировано его размерами и геометрией. В цилиндрическом полимере типа углеродной нанотрубки имеется внутренняя полость, и движение электронов ограничено приближенно цилиндрическим слоем толщиной порядка удвоенного атомного

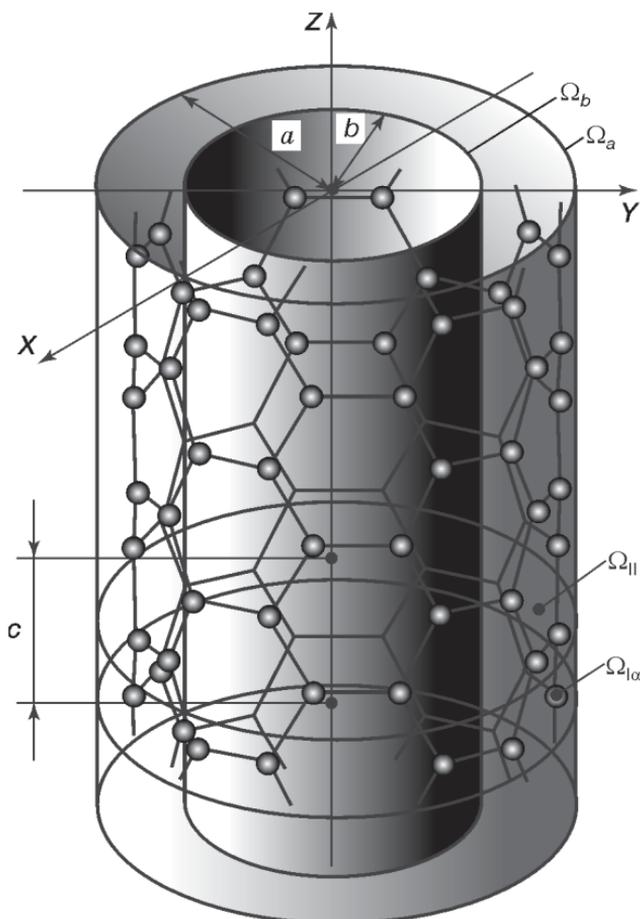


Рис. 203. Нанотрубка (5, 5) в потенциальной яме, ограниченной цилиндрическими потенциальными барьерами. (В расчетах атомные сферы считаются касающимися)

ван-дер-ваальсова радиуса. Соответственно, мы будем считать, что движение электронов в пространстве между МТ-сферами ограничено двумя непроницаемыми для электронов цилиндрическими барьерами: внешним барьером Ω_a радиусом a и внутренним барьером Ω_b радиусом b , которые выбираются так, чтобы внутри области, ограниченной этими барьерами, помещалась существенная часть электронной плотности рассматриваемой системы (рис. 203).

Такой сферически симметричный в области атомов Ω_I и постоянный в межатомном пространстве Ω_{II} вплоть до двух непро-

нищаемых цилиндрических потенциальных барьеров электронный потенциал будем называть цилиндрическим МТ-потенциалом.

2.5.1.2. Кулоновское и обменное взаимодействие

Для расчета потенциала внутри МТ-сфер в численных расчетах нанотрубок строится распределение $\rho(\mathbf{r})$ полной электронной плотности системы в виде суперпозиции электронных плотностей всех ее атомов. Внутри МТ-сфер берется его сферически симметричная часть $\rho(r)$. Из решения уравнения Пуассона определяется электростатический потенциал $V_e(r)$, создаваемый распределением $\rho(r)$. Окончательно, кулоновский потенциал $V_c(r) = V_e(r) + V_n(r)$ внутри МТ-области получается добавлением к функции $V_e(r)$ электростатического потенциала $V_n(r)$, создаваемого положительным зарядом ядра атома.

Распределение электронной плотности $\rho(r)$ используется также для расчета обменного взаимодействия с помощью формулы Слейтера:

$$V_x(r) = -6\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right)^{1/3}, \quad \alpha = \frac{2}{3}. \quad (51)$$

Это не самая общая форма для обменного потенциала: метод Хартри–Фока приводит к нелокальному обменному взаимодействию. Однако обменно-корреляционный потенциал (51) на протяжении многих десятилетий широко и с успехом применялся в расчетах зонной структуры кристаллов.

2.5.2. Вывод уравнений метода ЛПЦВ

Перейдем теперь к выводу основных уравнений метода ЛПЦВ, начиная с решения уравнения Шрёдингера для межсферной области и МТ-областей.

2.5.2.1. Решение уравнения Шрёдингера для межсферной области

В межсферной области базисные функции являются решениями уравнения Шрёдингера для свободного движения электрона внутри бесконечной трубки с внешним и внутренним радиусами

a и b . Это уравнение при использовании единиц Ридберга и цилиндрических координат $\{Z, \Phi, R\}$ имеет вид [289]:

$$\left\{ - \left[\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right] + U(R) \right\} \Psi(Z, \Phi, R) = E \Psi(Z, \Phi, R), \quad (52)$$

где $U(R)$ — потенциал, определяющий область, разрешенную для движения электронов:

$$U(R) = \begin{cases} 0, & b \leq R \leq a \\ \infty, & R < b, R > a. \end{cases} \quad (53)$$

Для получения уравнения (52) можно исходить из одноэлектронного уравнения гамильтониана $H = -\Delta + U(R)$ и подставить вместо оператора кинетической энергии $-\Delta$ его запись в цилиндрической системе координат.

В силу цилиндрической симметрии потенциала $U(R)$ решение уравнения (52) представляется в виде:

$$\Psi(Z, \Phi, R) = \Psi_p(Z, k) \Psi_M(\Phi) \Psi_{|M|N}(R).$$

Здесь $\Psi_p(Z, k)$ — волновая функция,

$$\begin{aligned} \Psi_p(Z, k) &= (1/\sqrt{c}) \exp[i(k + k_p)Z], \quad k_p = (2\pi/c)P, \\ P &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \end{aligned} \quad (54)$$

которая описывает свободное движение электрона вдоль оси трансляционной симметрии Z с периодом c . Волновой вектор k принадлежит одномерной зоне Бриллюэна: $-\pi/c \leq k \leq \pi/c$. Функция

$$\Psi_M(\Phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\Phi}, \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (55)$$

описывает вращение электрона вокруг оси симметрии системы, а функция $\Psi_{|M|N}(R)$, определяющая радиальное движение электрона, является решением уравнения:

$$\left[- \frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d}{dR} \right) + \frac{M^2}{R^2} \right] \Psi_{|M|N}(R) + U(R) \Psi_{|M|N}(R) = E_{|M|, N} \Psi_{|M|N}(R). \quad (56)$$

Здесь N — радиальное квантовое число, $E_{|M|, N}$ — энергетический спектр; волновой функции $\Psi(Z, \Phi, R)$ отвечает энергия

$$E = (k + k_p)^2 + E_{|M|, N}. \quad (57)$$

При $b \leq R \leq a$ уравнение (56) записывается в виде:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{d}{dR} + \kappa_{|M|, N}^2 - \frac{M^2}{R^2} \right] \Psi_{|M|, N}(R) = 0, \quad (58)$$

где $\kappa_{|M|, N} = \{E_{|M|, N}\}^{1/2}$. Подстановкой $\kappa R = x$, $\Psi(R) = y(x)$ уравнение (58) сводится к уравнению Бесселя канонического вида: $x^2 y'' + xy' + (x^2 - M^2)y = 0$, решения которого называются цилиндрическими функциями порядка M [290–293].

Любое решение уравнения Бесселя может быть представлено в виде линейной комбинации его частных решений — цилиндрических функций Бесселя первого J_M и второго рода Y_M (функций Неймана):

$$\Psi_{|M|, N}(R) = C_{MN}^J J_M(\kappa_{|M|, N} R) + C_{MN}^Y Y_M(\kappa_{|M|, N} R). \quad (59)$$

С ростом аргумента функции Бесселя J_M и Y_M убывают с осцилляциями (рис. 204). Функции Бесселя второго рода Y_M в нуле по абсолютной величине стремятся к бесконечности.

В уравнении (59) C_{MN}^J и C_{MN}^Y — константы, которые должны быть выбраны так, чтобы обеспечить нормировку волновой функции $\Psi_{|M|, N}(R)$:

$$\int_b^a \left| \Psi_{|M|, N}(R) \right|^2 R dR = 1, \quad (60)$$

и ее обращение в нуль на внутреннем и внешнем потенциальном барьере:

$$\begin{aligned} C_{MN}^J J_M(\kappa_{|M|, N} a) + C_{MN}^Y Y_M(\kappa_{|M|, N} a) &= 0, \\ C_{MN}^J J_M(\kappa_{|M|, N} b) + C_{MN}^Y Y_M(\kappa_{|M|, N} b) &= 0. \end{aligned} \quad (61)$$

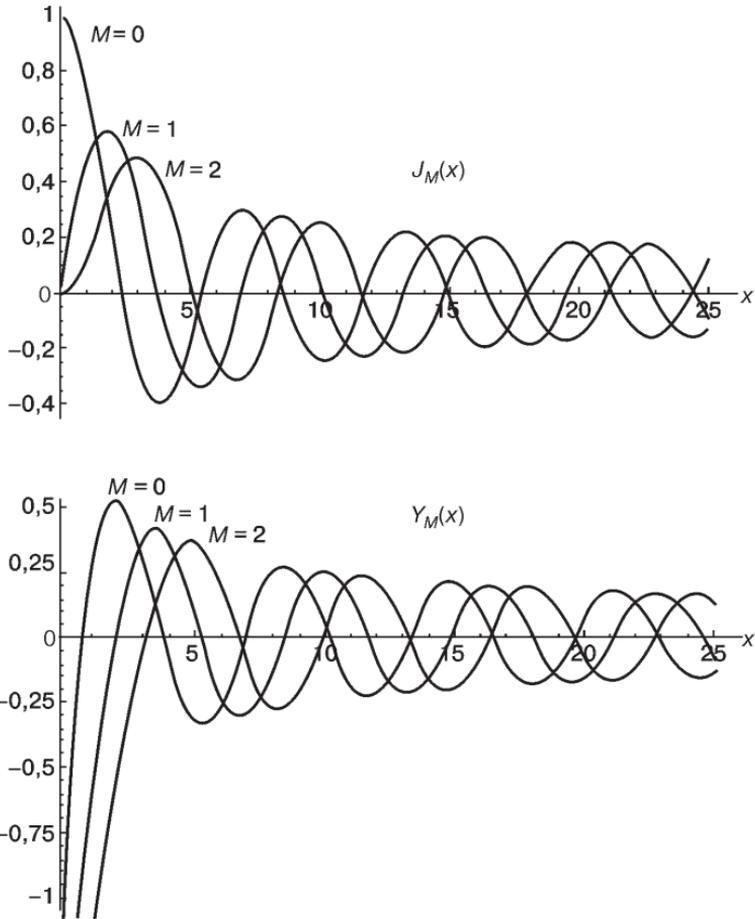


Рис. 204. Зависимости функций Бесселя $J_M(x)$ и $Y_M(x)$ от аргумента x при $M = 0, 1$ и 2

Из системы (61) очевидным образом находим соотношение между C_{MN}^J и C_{MN}^Y :

$$C_{MN}^Y = -C_{MN}^J \frac{J_M(\kappa_{|M|,N} a)}{Y_M(\kappa_{|M|,N} a)}, \tag{62}$$

а также уравнение для вычисления $\kappa_{|M|,N}$:

$$J_M(\kappa_{|M|,N} a) Y_M(\kappa_{|M|,N} b) = J_M(\kappa_{|M|,N} b) Y_M(\kappa_{|M|,N} a), \tag{63}$$

которое мы решаем численно: находим отрезки, на которых функция $f(\kappa_{|M|,N}) = J_M(\kappa_{|M|,N}a)Y_M(\kappa_{|M|,N}b) - J_M(\kappa_{|M|,N}b)Y_M(\kappa_{|M|,N}a)$ меняет знак, после чего значение $\kappa_{|M|,N}$ уточняем методом деления отрезка пополам.

Наконец, для вычисления интеграла (60) воспользуемся выражением [290–293]:

$$\int_z^z z F_M(\kappa z) G_M(\kappa z) dz = \frac{z^2}{4} \left[2 F_M(\kappa z) G_M(\kappa z) - F_{M-1}(\kappa z) G_{M+1}(\kappa z) - F_{M+1}(\kappa z) G_{M-1}(\kappa z) \right], \quad (64)$$

которое справедливо для двух любых цилиндрических функций, включая J_M и Y_M . Кроме того, справедливы рекуррентные формулы [290–293]:

$$\begin{aligned} z F_{M-1}(z) &= z F'_M(z) + M F_M(z), \\ -z F_{M+1}(z) &= z F'_M(z) - M F_M(z), \end{aligned} \quad (65)$$

используя которые, можно переписать (64) в виде:

$$\begin{aligned} \int_z^z z F_M(\kappa z) G_M(\kappa z) dz &= \\ &= \frac{z^2}{2} \left[F'_M(\kappa z) G'_M(\kappa z) + \left(1 - \left(\frac{M}{\kappa z} \right)^2 \right) F_M(\kappa z) G_M(\kappa z) \right]. \end{aligned} \quad (66)$$

Здесь F'_M и G'_M — производные цилиндрических функций. В результате получаем:

$$\begin{aligned} \int_b^a \Psi_{MN}^*(R) \Psi_{MN}(R) R dR &= \\ &= \left\{ \frac{R^2}{2} \left[\Psi_{MN}^*(R) \Psi'_{MN}(R) + \left(1 - \left(\frac{M}{\kappa_{|M|,N} R} \right)^2 \right) \Psi_{MN}^*(R) \Psi_{MN}(R) \right] \right\} \Bigg|_b^a = 1. \end{aligned}$$

Так как $\Psi_{MN}(R) = 0$ при $R = a$ и $R = b$, окончательно имеем:

$$\int_b^a \Psi_{MN}^*(R) \Psi_{MN}(R) R dR = \frac{a^2}{2} \{ \Psi_{MN}^*(a) \Psi'_{MN}(a) \} - \frac{b^2}{2} \{ \Psi_{MN}^*(b) \Psi'_{MN}(b) \} = 1$$

или

$$\frac{a^2}{2} \left[C_{MN}^J J'_M(\kappa_{|M|,N} a) + C_{MN}^Y Y'_M(\kappa_{|M|,N} a) \right]^2 - \frac{b^2}{2} \left[C_{MN}^J J'_M(\kappa_{|M|,N} b) + C_{MN}^Y Y'_M(\kappa_{|M|,N} b) \right]^2 = 1. \quad (67)$$

Итак, базисная функция $\Psi(k, P, M, N)$ в области Ω_{II} в общей цилиндрической системе координат принимает вид:

$$\Psi_{II}(k, P, M, N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp \{ i (K_P Z + M\Phi) \} \times \left[C_{MN}^J J_M(\kappa_{|M|,N} R) + C_{MN}^Y Y_M(\kappa_{|M|,N} R) \right]. \quad (68)$$

Здесь $K_P = k + k_P$, значения $\kappa_{|M|,N}$ находятся из (63), а C_{MN}^J — из (69):

$$C_{MN}^J = \left\{ \frac{a^2}{2} \left[J'_M(\kappa_{|M|,N} a) - \frac{J_M(\kappa_{|M|,N} a)}{Y_M(\kappa_{|M|,N} a)} Y'_M(\kappa_{|M|,N} a) \right]^2 - \frac{b^2}{2} \left[J'_M(\kappa_{|M|,N} b) - \frac{J_M(\kappa_{|M|,N} b)}{Y_M(\kappa_{|M|,N} b)} Y'_M(\kappa_{|M|,N} b) \right]^2 \right\}^{-1/2} \quad (69)$$

и из C_{MN}^Y (62).

2.5.2.2. Решение уравнения Шрёдингера для области МТ-сфер

Внутри МТ-сферы α в локальной сферической системе координат $\{r, \theta, \varphi\}$ базисные функции, как и в методе ЛППВ, разлагаются по сферическим гармоникам $Y_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$\begin{aligned} \Psi_{I\alpha}(r, \theta, \varphi | k, P, M, N) = \\ = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha})] Y_{lm}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (70)$$

Сферические гармоники имеют вид:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (71)$$

здесь $P_l^{|m|}$ — присоединенные функции Лежандра, N_{lm} — нормировка:

$$N_{lm} = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} i^l \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2}. \quad (72)$$

Для сферических гармоник справедливо условие ортонормированности:

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (73)$$

В (70) $u_{l\alpha}$ — решение радиального уравнения Шрёдингера в области МТ-сферы α для энергии $E_{l\alpha}$

$$H_{MT\alpha} u_{l\alpha}(r) = E_{l\alpha} u_{l\alpha}(r). \quad (74)$$

Внутри МТ-сферы радиуса r_α функция $u_{l\alpha}$ считается нормированной на единицу:

$$\int_0^{r_\alpha} [u_{l\alpha}(r)]^2 r^2 dr = 1. \quad (75)$$

Через $\dot{u}_{l\alpha}$ в (70) обозначена производная $u_{l\alpha}$ по энергии $\dot{u}_{l\alpha} = [\partial u_{l\alpha} / \partial E]_{E_{l\alpha}}$. Функция $\dot{u}_{l\alpha}(r)$ находится из уравнения:

$$H_{MT\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r) = u_{l\alpha}(r) + E_l \dot{u}_{l\alpha}(r).$$

Функции $\dot{u}_{l\alpha}$ и $u_{l\alpha}$ ортогональны:

$$\int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r) u_{l\alpha}(r) r^2 dr = 0. \quad (76)$$

В этом легко убедиться, если взять производную от левой и правой части (75). Через $N_{l\alpha}$ в дальнейшем будем обозначать интеграл от квадрата функции $\dot{u}_{l\alpha}(r)$:

$$N_{l\alpha} = \int_0^{r_\alpha} |\dot{u}_{l\alpha}(r)|^2 r^2 dr. \quad (77)$$

2.5.2.3. Базисные функции

2.5.2.3.1. Сшивка функций на границах МТ-сфер

В соответствии с постулатами квантовой механики искомые решения уравнения Шрёдингера должны быть всюду непрерывны и дифференцируемы. Базисные волновые функции будем искать в виде, удовлетворяющем этому требованию, тогда непрерывность и дифференцируемость решений будет автоматически обеспечена. Таким образом, для построения базисных функций нам остается решить уравнение волнового уравнения для межсферной и МТ-областей так, чтобы базисные функции и их производные были непрерывны на границах МТ-сфер. Этого удастся достигнуть за счет выбора коэффициентов $A_{lm\alpha}$ и $B_{lm\alpha}$ в (70).

Чтобы приравнять значения функций Ψ_{II} (68) и $\Psi_{I\alpha}$ (70) на границах МТ-сфер, выразим Ψ_{II} через цилиндрические координаты $Z_\alpha, \Phi_\alpha, R_\alpha$ центра сферы α и локальную сферическую систему координат r, θ, φ . Пусть $Q = Q(Z, \Phi, R)$ — точка с координатами Z, Φ, R в общей системе координат и с координатами r, θ и φ в локальной системе (рис. 205).

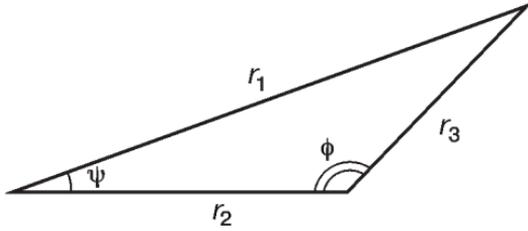


Рис. 206. Иллюстрация к теореме сложения для цилиндрических функций

Заменяя M на $-M$ и используя соотношение $F_{-M} = (-1)^M F_M$, находим:

$$e^{-iM\Delta\Phi} F_M(\kappa_{|M|,N} R) = (-1)^M \cdot \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_M(\kappa_{|M|,N} r \sin \theta) F_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) e^{im\varphi}. \quad (80)$$

Окончательно, функция $\Psi_{II\alpha}$ (78) в координатах сферы α принимает вид:

$$\begin{aligned} \Psi_{II\alpha}(r, \theta, \varphi | k, P, M, N) &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\{i(K_P Z_\alpha + M\Phi_\alpha)\} \exp\{iK_P r \cos \theta\} \times \\ &\times (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{MN}^J J_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) + C_{MN}^Y Y_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) \right] \times \\ &\times J_m(\kappa_{|M|,N} r \sin \theta) e^{im\varphi}, \end{aligned} \quad (81)$$

зависящий только от координат α -сферы $Z_\alpha, \Phi_\alpha, R_\alpha$ и локальных сферических координат r, θ, φ .

Приравняем теперь записанные в единой (сферической) системе координат функции (70) и (81) на границе МТ-сфер $r = r_\alpha$:

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left[A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \right] N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\{i(K_P Z_\alpha + M\Phi_\alpha)\} \exp\{iK_P r_\alpha \cos \theta\} \times \\ &\times (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{MN}^J J_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) + C_{MN}^Y Y_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) \right] \times \\ &\times J_m(\kappa_{|M|,N} r_\alpha \sin \theta) e^{im\varphi}. \end{aligned} \quad (82)$$

Для упрощения полученного уравнения, перепишем его для краткости в виде:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l W_{lm} \exp(im\varphi) = F \sum_{m=-\infty}^{\infty} V_m \exp(im\varphi),$$

где через W_{lm} и V_m обозначены множители перед экспонентами $\exp(im\varphi)$ в суммах по l и m в левой и по m в правой частях (82), соответственно, а через F — множитель перед знаком суммы в правой части (82).

Умножим теперь обе части этого уравнения на $\exp(-im'\varphi)$ и проинтегрируем по φ от 0 до 2π :

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l W_{lm} \int_0^{2\pi} \exp[i(m-m')\varphi] d\varphi = F \sum_{m=-\infty}^{\infty} V_m \int_0^{2\pi} \exp[i(m-m')\varphi] d\varphi.$$

С учетом

$$\int_0^{2\pi} \exp[i(m-m')\varphi] d\varphi = 2\pi\delta_{mm'},$$

находим

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l W_{lm} \delta_{mm'} = F \sum_{m=-\infty}^{\infty} V_m \delta_{mm'},$$

или

$$\sum_{l=|m'|}^{\infty} W_{l,m'} = FV_{m'}.$$

В результате приходим к выражению

$$\begin{aligned} & \sum_{l=|m|}^{\infty} [A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})] N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\{i(K_P Z_\alpha + M\Phi_\alpha)\} \exp\{iK_P r_\alpha \cos \theta\} \times \\ & \times (-1)^M [C_{MN}^J J_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) + C_{MN}^Y Y_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha)] \times \\ & \times J_m(\kappa_{|M|,N} r_\alpha \sin \theta). \end{aligned} \quad (83)$$

Умножим теперь обе части (83) на $P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta$, проинтегрируем по θ от 0 до π и учтем ортогональность полиномов Лежандра:

$$\int_0^\pi P_l^m(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \delta_{ll'} \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}. \tag{84}$$

Тогда (82) можно записать в виде:

$$A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) = D_{MNP, lm\alpha} I_1(MNP, lm\alpha), \tag{85}$$

где введены обозначения:

$$I_1(MNP, lm\alpha) = \int_0^{\pi/2} \exp\{iK_P r_\alpha \cos \theta\} J_m(\kappa_{|M|, N} r_\alpha \sin \theta) P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta d\theta, \tag{86}$$

$$D_{MNP, lm\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2c}} (-1)^{\frac{m+|m|}{2}+l} i^l \left[(2l+1) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} \times$$

$$\times \exp\{i(K_P Z_\alpha + M\Phi_\alpha)\} \times$$

$$\times (-1)^M \left[C_{MN}^J J_{m-M}(\kappa_{|M|, N} R_\alpha) + C_{MN}^Y Y_{m-M}(\kappa_{|M|, N} R_\alpha) \right]. \tag{87}$$

Второе уравнение для нахождения $A_{lm\alpha}$, $B_{lm\alpha}$ может быть найдено из условия непрерывности первой производной от волновой функции.

2.5.2.3.2. Непрерывность производной на границе МТ-сфер

Радиальная производная от волновой функции $\Psi_{I\alpha}$ для МТ-области α имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial r} \Psi_{I\alpha}(r, \theta, \varphi | k, P, M, N) =$$

$$= \sum_{l=0}^\infty \sum_{m=-l}^l [A_{lm\alpha} u'_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}'_{l\alpha}(r, E_{l\alpha})] N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}. \tag{88}$$

Здесь штрих у функций u'_l и \dot{u}'_l означает производную по r . Радиальная производная от волновой функции Ψ_{II} межсферной области, т. е. цилиндрической волны, легко вычисляется при использовании для записи Ψ_{II} локальных сферических координат (81):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{II\alpha}(r, \theta, \varphi | k, P, M, N) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp \{i(K_P Z_\alpha + M\Phi_\alpha)\} \times \\ &\times (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{MN}^J J_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) + C_{MN}^Y Y_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) \right] \times \\ &\times \exp \left\{ i K_P r \cos \theta \right\} \times \left[\kappa_{|M|,N} \sin \theta J'_m(\kappa_{|M|,N} r \sin \theta) + \right. \\ &\left. + i K_P \cos \theta J_m(\kappa_{|M|,N} r \sin \theta) \right] e^{im\varphi}. \end{aligned} \quad (89)$$

Приравняем правые части (88) и (89) при $r = r_\alpha$ и интегрированием полученного уравнения по φ избавимся в нем от $e^{im\varphi}$. В результате находим:

$$\begin{aligned} \sum_{m=|l|}^{\infty} \left[A_{l m \alpha} u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) + B_{l m \alpha} \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \right] N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) &= \\ = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp \left\{ i \left(K_P Z_\alpha + M \Phi_\alpha \right) \right\} \exp \left\{ i K_P r_\alpha \cos \theta \right\} \times & \quad (90) \\ \times (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{MN}^J J_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) + C_{MN}^Y Y_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) \right] \times \\ \times \left[\kappa_{|M|,N} \sin \theta J'_m(\kappa_{|M|,N} r_\alpha \sin \theta) + i K_P \cos \theta J_m(\kappa_{|M|,N} r_\alpha \sin \theta) \right]. \end{aligned}$$

Умножим теперь обе части (90) на $P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta$ и проинтегрируем по θ в пределах от 0 до π . Получаем:

$$A_{l m \alpha} u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) + B_{l m \alpha} \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) = D_{MNP, l m \alpha} I_2(MNP, l m \alpha), \quad (91)$$

где

$$\begin{aligned}
 I_2(MNP, lm\alpha) &= 2 \int_0^{\pi/2} \exp \{iK_P r_\alpha \cos \theta\} \times \\
 &\times \left\{ iK_P \cos \theta J_m \left(\kappa_{|M|, N} r_\alpha \sin \theta \right) + (1/2) \kappa_{|M|, N} \sin \theta \right\} \times \\
 &\times \left[J_{m-1} \left(\kappa_{|M|, N} r_\alpha \sin \theta \right) - J_{m+1} \left(\kappa_{|M|, N} r_\alpha \sin \theta \right) \right] \times \\
 &\times P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta d\theta.
 \end{aligned} \tag{92}$$

Решая систему уравнений (85), (91), находим:

$$\begin{aligned}
 A_{lm\alpha} &= D_{MNP, lm\alpha} \times \\
 &\times \frac{I_1 \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - I_2 \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})}{u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})},
 \end{aligned} \tag{93}$$

$$\begin{aligned}
 B_{lm\alpha} &= D_{MNP, lm\alpha} \times \\
 &\times \frac{I_1 u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - I_2 u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})}{\dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})}.
 \end{aligned} \tag{94}$$

Покажем теперь, что на границе МТ-сфер для радиальной волновой функции и ее производной выполняется соотношение:

$$r_\alpha^2 [\dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})] = 1. \tag{95}$$

Действительно, уравнение Шрёдингера для радиальной волновой функции $u_{l\alpha}(r)$ имеет вид:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2 r u_{l\alpha}(r)}{dr^2} + \left(E_{l\alpha} - V_{MT\alpha}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u_{l\alpha}(r) = 0. \tag{96}$$

Возьмем производную этого уравнения по $E_{l\alpha}$:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2 r \dot{u}_{l\alpha}(r)}{dr^2} + u_{l\alpha}(r) + \left(E_{l\alpha} - V_{MT\alpha}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \dot{u}_{l\alpha}(r) = 0. \tag{97}$$

Умножим (96) на $r^2 \dot{u}_{l\alpha}(r)$, а (97) на $-r^2 u_{l\alpha}(r)$; сложим полученные уравнения и проинтегрируем результат по радиусу от нуля до радиуса МТ-сферы r_α . В результате находим:

$$\int_0^{r_\alpha} r \left(\dot{u}_{l\alpha}(r) \frac{d^2 r u_{l\alpha}(r)}{dr^2} - u_{l\alpha}(r) \frac{d^2 r \dot{u}_{l\alpha}(r)}{dr^2} \right) dr = 1. \quad (98)$$

Кроме того, имеет место равенство:

$$\begin{aligned} \int r \left(\dot{u}_{l\alpha}(r) \frac{d^2 r u_{l\alpha}(r)}{dr^2} - u_{l\alpha}(r) \frac{d^2 r \dot{u}_{l\alpha}(r)}{dr^2} \right) dr = \\ = r^2 \left(\dot{u}_{l\alpha}(r) \frac{du_{l\alpha}(r)}{dr} - u_{l\alpha}(r) \frac{d\dot{u}_{l\alpha}(r)}{dr} \right), \end{aligned} \quad (99)$$

справедливость которого следует, например, из того, что производная по r от правой части (99) равна подынтегральному выражению левой части. Сравнивая (98) и (99), окончательно получаем эквивалентное (95) уравнение

$$\left(\dot{u}_{l\alpha}(r) \frac{du_{l\alpha}(r)}{dr} - u_{l\alpha}(r) \frac{d\dot{u}_{l\alpha}(r)}{dr} \right) \Big|_{r=r_\alpha} = 1 / (r_\alpha)^2, \quad (100)$$

а также, подставляя (95) в (93) и (94), уравнения для $A_{lm\alpha}$, $B_{lm\alpha}$:

$$A_{lm\alpha} = D_{MNP, lm\alpha} r_\alpha^2 \{ I_2 \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - I_1 \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \}, \quad (101)$$

$$B_{lm\alpha} = D_{MNP, lm\alpha} r_\alpha^2 \{ I_1 u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - I_2 u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \}. \quad (102)$$

Таким образом, значения $D_{MNP, lm\alpha}$ (87), $A_{lm\alpha}$ (101) и $B_{lm\alpha}$ (102) обеспечивают непрерывность волновой функции и ее первой производной внутри всего цилиндрического слоя, включая границы МТ-сферы.

Интегралы I_1 и I_2 в аналитической форме не берутся, но они легко рассчитываются методами численного интегрирования.

(Объем вычислений сокращается в 4 раза при учете четности подынтегральных выражений относительно замены $\theta \rightarrow \pi - \theta$.)

2.5.2.4. Интегралы перекрывания

Интеграл от произведения $\Psi^*(P_2 M_2 N_2)$ и $\Psi(P_1 M_1 N_1)$ по элементарной ячейке Ω равен интегралу от цилиндрических волн Ψ_{Π} (68) по межсферной области Ω_{Π} плюс сумма интегралов по МТ-областям $\Omega_{I\alpha}$ от сферических частей базисных функций $\Psi_{I\alpha}$ (70):

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \Psi^* \left(P_2 M_2 N_2 \right) \Psi \left(P_1 M_1 N_1 \right) dV &= \\ &= \int_{\Omega_{\Pi}} \Psi_{\Pi}^* \left(P_2 M_2 N_2 \right) \Psi_{\Pi} \left(P_1 M_1 N_1 \right) dV + \\ &+ \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{I\alpha}^* \left(P_2 M_2 N_2 \right) \Psi_{I\alpha} \left(P_1 M_1 N_1 \right) dV. \end{aligned} \quad (103)$$

Интеграл по сложной межсферной области от цилиндрических волн [первое слагаемое в правой части (103)] равен интегралу по всей ячейке Ω за вычетом суммы интегралов по МТ-областям, причем интеграл по всей ячейке, в силу ортонормированности цилиндрических волн, равен произведению δ -функций. Таким образом, выражение для интеграла перекрывания (103) принимает вид:

$$\begin{aligned} \langle P_2 M_2 N_2 | P_1 M_1 N_1 \rangle &= \\ &= \delta_{P_2 P_1} \delta_{M_2 M_1} \delta_{N_2 N_1} - \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{I\alpha}^* \left(P_2 M_2 N_2 \right) \Psi_{I\alpha} \left(P_1 M_1 N_1 \right) dV + \\ &+ \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{I\alpha}^* \left(P_2 M_2 N_2 \right) \Psi_{I\alpha} \left(P_1 M_1 N_1 \right) dV. \end{aligned} \quad (104)$$

Для расчета второго слагаемого в правой части (104) будем использовать представление (81) цилиндрической волны в сферических координатах с началом в центре сферы α . Интегрирование по объему МТ-области в сферической системе координат

нат r , θ , φ включает интегрирование по r в пределах от 0 до r_α , по θ от 0 до π и по φ от 0 до 2π :

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{\Pi\alpha}^* \left(P_2 M_2 N_2 \right) \Psi_{\Pi\alpha} \left(P_1 M_1 N_1 \right) dV = \\ & = \frac{1}{c} \exp \left\{ i \left[\left(K_{P_1} - K_{P_2} \right) Z_\alpha + \left(M_1 - M_2 \right) \Phi_\alpha \right] \right\} (-1)^{M_1 + M_2} \times \\ & \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_\alpha \right) + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_\alpha \right) \right] \times \\ & \times \left[C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_\alpha \right) + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_\alpha \right) \right] I_3. \end{aligned} \quad (105)$$

Здесь введено обозначение:

$$\begin{aligned} I_3 &= 2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{r_\alpha} \cos \left[r \left(K_{P_1} - K_{P_2} \right) \cos \theta \right] J_m \left(\kappa_{|M_2|, N_2} r \sin \theta \right) \times \\ & \times J_m \left(\kappa_{|M_1|, N_1} r \sin \theta \right) r^2 \sin \theta d\theta dr. \end{aligned} \quad (106)$$

Теперь следует определить второй интеграл в правой части (104):

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{I\alpha}^* \left(P_2 M_2 N_2 \right) \Psi_{I\alpha} \left(P_1 M_1 N_1 \right) dV = \\ & = \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^* (\theta, \varphi) Y_{lm} (\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \times \\ & \times \int_0^{r_\alpha} \left[A_{l'm\alpha}^* u_{l\alpha} (r, E_{l\alpha}) + B_{l'm\alpha}^* \dot{u}_{l\alpha} (r, E_{l\alpha}) \right] \times \\ & \times \left[A_{lm\alpha} u_{l\alpha} (r, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha} (r, E_{l\alpha}) \right] r^2 dr. \end{aligned} \quad (107)$$

Используем условие ортогональности (73) сферических гармоник $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, тогда:

$$\begin{aligned}
 & \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{l\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \Psi_{l\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV = \\
 & = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int_0^{r_\alpha} \left[A_{lm\alpha}^* u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha}^* \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \right] \times \\
 & \times \left[A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \right] r^2 dr = \\
 & = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int_0^{r_\alpha} \left[A_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha} u_{l\alpha} u_{l\alpha} + A_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha} u_{l\alpha} \dot{u}_{l\alpha} + \right. \\
 & \left. + B_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha} u_{l\alpha} + B_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha} \dot{u}_{l\alpha} \right] r^2 dr. \tag{108}
 \end{aligned}$$

С учетом условий нормировки волновых функций $u_{l\alpha}(r)$ (75) и ортогональности функций $u_{l\alpha}(r)$ их производным $\dot{u}_{l\alpha}(r)$ (76) выражение (107) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned}
 & \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{l\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \Psi_{l\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV = \\
 & = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left[A_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha} + N_{l\alpha} B_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha} \right], \tag{109}
 \end{aligned}$$

где $N_{l\alpha}$ — интеграл (77).

Подставим теперь в (109) выражения для коэффициентов $A_{lm\alpha}$ и $B_{lm\alpha}$:

$$\begin{aligned}
 & \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{l\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \Psi_{l\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV = \\
 & = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l D_{M_2 N_2 P_2, lm\alpha}^* D_{M_1 N_1 P_1, lm\alpha} r_\alpha^4 \times \\
 & \quad \times \left[\left\{ I_2^*(M_2 N_2 P_2; r_\alpha, l, |m|) \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - I_1^*(M_2 N_2 P_2; r_\alpha, l, |m|) \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \right\} \times \right. \\
 & \quad \times \left\{ I_2(M_1 N_1 P_1; r_\alpha, l, |m|) \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - \right. \\
 & \quad \left. \left. - I_1(M_1 N_1 P_1; r_\alpha, l, |m|) \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \right\} + \right. \\
 & \quad \left. + N_{l\alpha} \left\{ I_1^*(M_2 N_2 P_2; r_\alpha, l, |m|) u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - I_2^*(M_2 N_2 P_2; r_\alpha, l, |m|) u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \right\} \times \right. \\
 & \quad \times \left\{ I_1(M_1 N_1 P_1; r_\alpha, l, |m|) u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - \right. \\
 & \quad \left. \left. - I_2(M_1 N_1 P_1; r_\alpha, l, |m|) u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \right\} \right], \tag{110}
 \end{aligned}$$

где

$$D_{M_2 N_2 P_2, l m \alpha}^* D_{M_1 N_1 P_1, l m \alpha} = \frac{1}{2c} (2l+1) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \times \\ \times (-1)^{M_1+M_2} \exp \left\{ i \left[\left(K_{P_1} - K_{P_2} \right) Z_\alpha + \left(M_1 - M_2 \right) \Phi_\alpha \right] \right\} \times \\ \times \left[C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_\alpha \right) + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_\alpha \right) \right] \times \\ \times \left[C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_\alpha \right) + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_\alpha \right) \right]. \quad (111)$$

Подставляя в (104) значения интегралов (105) и (110) и меняя порядок суммирования по l и m в (110), получим окончательную формулу для интегралов перекрытия:

$$\langle P_2 M_2 N_2 | P_1 M_1 N_1 \rangle = \delta_{P_2 P_1} \delta_{M_2 M_1} \delta_{N_2 N_1} - \frac{1}{c} (-1)^{M_1+M_2} \times \\ \times \sum_\alpha \exp \left\{ i \left[\left(K_{P_1} - K_{P_2} \right) Z_\alpha + \left(M_1 - M_2 \right) \Phi_\alpha \right] \right\} \times \\ \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_\alpha \right) + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_\alpha \right) \right] \times \\ \times \left[C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_\alpha \right) + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_\alpha \right) \right] \times \\ \times \left\{ I_3(P_1 - P_2, N_2, N_1, M_2, M_1; m, r_\alpha) - r_\alpha^4 \sum_{l=|m|}^{\infty} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} c_{l m \alpha} \right\}, \quad (112)$$

где

$$c_{l m \alpha} = \left\{ I_2^* (M_2 N_2 P_2; r_\alpha, l, |m|) \dot{u}_{l\alpha} (r_\alpha, E_{l\alpha}) - \right. \\ \left. - I_1^* (M_2 N_2 P_2; r_\alpha, l, |m|) \dot{u}'_{l\alpha} (r_\alpha, E_{l\alpha}) \right\} \times \\ \times \left\{ I_2 (M_1 N_1 P_1; r_\alpha, l, |m|) \dot{u}_{l\alpha} (r_\alpha, E_{l\alpha}) - \right. \\ \left. - I_1 (M_1 N_1 P_1; r_\alpha, l, |m|) \dot{u}'_{l\alpha} (r_\alpha, E_{l\alpha}) \right\} + \\ + N_{l m \alpha} \left\{ I_1^* (M_2 N_2 P_2; r_\alpha, l, |m|) u'_{l\alpha} (r_\alpha, E_{l\alpha}) - \right. \\ \left. - I_2^* (M_2 N_2 P_2; r_\alpha, l, |m|) u_{l\alpha} (r_\alpha, E_{l\alpha}) \right\} \times \\ \times \left\{ I_1 (M_1 N_1 P_1; r_\alpha, l, |m|) u'_{l\alpha} (r_\alpha, E_{l\alpha}) - \right. \\ \left. - I_2 (M_1 N_1 P_1; r_\alpha, l, |m|) u_{l\alpha} (r_\alpha, E_{l\alpha}) \right\}. \quad (113)$$

2.5.2.5. Матричные элементы гамильтониана

При определении матричных элементов гамильтониана \hat{H} будем пользоваться тем же приемом интегрирования базисной волновой функции Ψ по элементарной ячейке Ω , а именно — интеграл по элементарной ячейке Ω представим как сумму интегралов по межсферной области Ω_{II} от цилиндрических волн $\Psi_{\text{II}\alpha}$ и интегралов по внутренним областям МТ-сфер Ω_α от сферических частей базисных функций $\Psi_{\text{I}\alpha}$:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \Psi^* (P_2 M_2 N_2) \hat{H} \Psi (P_1 M_1 N_1) dV &= \\ &= \int_{\Omega_{\text{II}}} \Psi_{\text{II}}^* (P_2 M_2 N_2) \hat{H} \Psi_{\text{II}} (P_1 M_1 N_1) dV + \\ &+ \sum_{\alpha} \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{\text{I}\alpha}^* (P_2 M_2 N_2) \hat{H} \Psi_{\text{I}\alpha} (P_1 M_1 N_1) dV. \end{aligned} \quad (114)$$

Примем за начало отсчета энергии значение постоянного потенциала в межсферной области. Тогда в этой области электронный гамильтониан совпадает с оператором кинетической энергии: $\hat{H} = -\Delta$. Интеграл по межсферной области от цилиндрических волн $\Psi_{\text{II}\alpha}$ равен интегралу по всей ячейке за вычетом суммы интегралов по МТ-сферам:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_{\text{II}}} \Psi_{\text{II}}^* (P_2 M_2 N_2) (-\Delta) \Psi_{\text{II}} (P_1 M_1 N_1) dV &= \\ &= \int_{\Omega} \Psi_{\text{II}}^* (P_2 M_2 N_2) (-\Delta) \Psi_{\text{II}} (P_1 M_1 N_1) dV - \\ &- \sum_{\alpha} \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{\text{II}}^* (P_2 M_2 N_2) (-\Delta) \Psi_{\text{II}} (P_1 M_1 N_1) dV. \end{aligned} \quad (115)$$

Цилиндрические волны являются собственными функциями оператора кинетической энергии электронов в пустом цилиндре, поэтому

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \Psi_{\text{II}}^* (P_2 M_2 N_2) (-\Delta) \Psi_{\text{II}} (P_1 M_1 N_1) dV &= \\ &= \left(K_{P_1} K_{P_2} + \kappa_{|M_1|, N_1} \kappa_{|M_2|, N_2} \right) \delta_{P_2 P_1} \delta_{N_2 N_1} \delta_{M_2 M_1}. \end{aligned} \quad (116)$$

Представим интегралы по внутренним областям МТ-сфер в (113) и (114) в виде:

$$\int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{\Pi}^*(P_2 M_2 N_2)(-\Delta) \Psi_{\Pi}(P_1 M_1 N_1) dV = \\ = \int_{\Omega_{\alpha}} (i \nabla \Psi_{\Pi}(P_2 M_2 N_2))^* (i \nabla \Psi_{\Pi}(P_1 M_1 N_1)) dV. \quad (117)$$

В локальной сферической системе координат r, θ, φ :

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r} \mathbf{i}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \mathbf{i}_{\theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{i}_{\varphi}, \quad (118)$$

где $\mathbf{i}_r, \mathbf{i}_{\theta}, \mathbf{i}_{\varphi}$ — ортонормированные единичные векторы. Тогда:

$$\int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{\Pi\alpha}^*(P_2 M_2 N_2)(-\Delta) \Psi_{\Pi\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV = \\ = \int_{\Omega_{\alpha}} \frac{\partial \Psi_{\Pi\alpha}^*(P_2 M_2 N_2)}{\partial r} \frac{\partial \Psi_{\Pi\alpha}(P_1 M_1 N_1)}{\partial r} dV + \\ + \int_{\Omega_{\alpha}} \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi_{\Pi\alpha}^*(P_2 M_2 N_2)}{\partial \theta} \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi_{\Pi\alpha}(P_1 M_1 N_1)}{\partial \theta} dV + \\ + \int_{\Omega_{\alpha}} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi_{\Pi\alpha}^*(P_2 M_2 N_2)}{\partial \varphi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi_{\Pi\alpha}(P_1 M_1 N_1)}{\partial \varphi} dV. \quad (119)$$

Вид $\frac{\partial \Psi_{\Pi\alpha}}{\partial r}$ (89) уже получен. Производные $\Psi_{\Pi\alpha}$ по координатам θ и φ равны:

$$\frac{\partial \Psi_{\Pi\alpha}}{\partial \theta} = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\{i(K_P Z_{\alpha} + M\Phi_{\alpha})\} \exp\{iK_P r \cos \theta\} (-1)^M \times \\ \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{MN}^J J_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_{\alpha}) + C_{MN}^Y Y_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_{\alpha}) \right] \times \quad (120) \\ \times \left[iK_P r (-\sin \theta) J_m(\kappa_{|M|,N} r \sin \theta) + \kappa_{|M|,N} r \cos \theta J'_m(\kappa_{|M|,N} r \sin \theta) \right] e^{im\varphi};$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_{\Pi\alpha}}{\partial \varphi} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp \{i(K_P Z_\alpha + M\Phi_\alpha)\} \exp \{iK_P r \cos \theta\} (-1)^M \times \\ &\times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{MN}^J J_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) + C_{MN}^Y Y_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) \right] \times \\ &\times J_m(\kappa_{|M|,N} r \sin \theta) (im) e^{im\varphi}. \end{aligned} \quad (121)$$

Зная производные (88), (120) и (121), можно рассчитать правую часть (119):

$$\begin{aligned} &\int_{\Omega_\alpha} \Psi_{\Pi\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) (-\Delta) \Psi_{\Pi\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV = \\ &= \frac{1}{c} \exp \left\{ i \left[(K_{P_1} - K_{P_2}) + Z_\alpha + (M_1 - M_2) \Phi_\alpha \right] \right\} \times \\ &\times (-1)^{M_1 + M_2} \exp \left\{ i (K_{P_1} - K_{P_2}) r \cos \theta \right\} \times \\ &\times \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left[C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2}(\kappa_{|M_2|,N_2} R_\alpha) + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2}(\kappa_{|M_2|,N_2} R_\alpha) \right] \times \\ &\times \left[C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1}(\kappa_{|M_1|,N_1} R_\alpha) + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1}(\kappa_{|M_1|,N_1} R_\alpha) \right] \times \\ &\times \left[K_{P_1} K_{P_2} I_3 + \kappa_{|M_2|,N_2} \kappa_{|M_1|,N_1} I'_3 + m^2 I_4 \right], \end{aligned} \quad (122)$$

где интеграл I_3 определяется уравнением (106). Интеграл I'_3 аналогичен I_3 , но в нем вместо функций Бесселя J стоят их первые производные:

$$\begin{aligned} I'_3 &= 2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{r_\alpha} \cos \left[r (K_{P_1} - K_{P_2}) \cos \theta \right] J'_m(\kappa_{|M_2|,N_2} r \sin \theta) \times \\ &\times J'_m(\kappa_{|M_1|,N_1} r \sin \theta) r^2 \sin \theta d\theta dr. \end{aligned} \quad (123)$$

Наконец, интеграл I_4 имеет вид:

$$\begin{aligned} I_4 &= 2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{r_\alpha} \cos \left[r (K_{P_1} - K_{P_2}) \cos \theta \right] J_m(\kappa_{|M_2|,N_2} r \sin \theta) \times \\ &\times J_m(\kappa_{|M_1|,N_1} r \sin \theta) (\sin \theta)^{-1} dr d\theta. \end{aligned} \quad (124)$$

Теперь необходимо рассчитать второй интеграл в правой части (114), отвечающей МТ-областям атомов, где $\hat{H} = \hat{H}_{MT}$:

$$\begin{aligned}
 & \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{I_\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H}_{MT\alpha} \Psi_{I_\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV = \\
 & = \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int_0^{r_\alpha} \left\{ \left[A_{l'm\alpha}^* u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) + B_{l'm\alpha}^* \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \right] \times \right. \\
 & \times \hat{H}_{MT\alpha} \left[A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \right] \left. \right\} r^2 dr \times \\
 & \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi. \tag{125}
 \end{aligned}$$

Учитывая, что сферические гармоники ортонормированы, находим:

$$\begin{aligned}
 & \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{I_\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H}_{MT\alpha} \Psi_{I_\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV = \\
 & = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left\{ \left[A_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha} \int_0^{r_\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \hat{H}_{MT\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) r^2 dr + \right. \right. \\
 & + A_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha} \int_0^{r_\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \hat{H}_{MT\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) r^2 dr + \\
 & + B_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha} \int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \hat{H}_{MT\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) r^2 dr + \\
 & \left. \left. + B_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha} \int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \hat{H}_{MT\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) r^2 dr \right] \right\}. \tag{126}
 \end{aligned}$$

Из уравнений для волновых функций $u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha})$ и $\dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha})$ следует:

$$\int_0^{r_\alpha} u_{l\alpha} \hat{H}_{\text{MT}\alpha} u_{l\alpha} r^2 dr = E_{l\alpha}, \quad (127)$$

$$\int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha} \hat{H}_{\text{MT}\alpha} \dot{u}_{l\alpha} r^2 dr = \int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha} [u_{l\alpha} + E_{l\alpha} \dot{u}_{l\alpha}] r^2 dr = E_{l\alpha} N_{l\alpha},$$

$$\int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha} \hat{H}_{\text{MT}\alpha} u_{l\alpha} r^2 dr = E_{l\alpha} \int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha} u_{l\alpha} r^2 dr = 0, \quad (128)$$

$$\int_0^{r_\alpha} u_{l\alpha} \hat{H}_{\text{MT}\alpha} \dot{u}_{l\alpha} r^2 dr = \int_0^{r_\alpha} u_{l\alpha}^2 r^2 dr + E_{l\alpha} \int_0^{r_\alpha} u_{l\alpha} \dot{u}_{l\alpha} r^2 dr = 1.$$

Теперь (126) можно записать в виде:

$$\int_{\Omega_\alpha} \Psi_{I_\alpha}^* (P_2 M_2 N_2) \hat{H} \Psi_{I_\alpha} (P_1 M_1 N_1) dV =$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left\{ E_{l\alpha} [A_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha} + N_{lm\alpha} B_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha}] + A_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha} \right\}. \quad (129)$$

Используя соотношения (114), (122), (129) и выражения для коэффициентов $A_{lm\alpha}$ и $B_{lm\alpha}$, получаем окончательный вид уравнения для матричных элементов гамильтониана:

$$\langle P_2 M_2 N_2 | \hat{H} | P_1 M_1 N_1 \rangle =$$

$$= \left(K_{P_1} K_{P_2} + \kappa_{|M_1|, N_1} \kappa_{|M_2|, N_2} \right) \delta_{P_2 P_1} \delta_{N_2 N_1} \delta_{M_2 M_1} -$$

$$- \frac{1}{c} (-1)^{M_1 + M_2} \sum_{\alpha} \exp \left\{ i \left[\left(K_{P_1} - K_{P_2} \right) Z_{\alpha} + \left(M_1 - M_2 \right) \Phi_{\alpha} \right] \right\} \times$$

$$\times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_{\alpha} \right) + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_{\alpha} \right) \right] \times$$

$$\times \left[C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_{\alpha} \right) + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_{\alpha} \right) \right] \times$$

$$\times \left\{ K_{P_1} K_{P_2} I_3 + \kappa_{|M_2|, N_2} \kappa_{|M_1|, N_1} I_3' + m^2 I_4 - \right.$$

$$\left. - r_{\alpha}^4 \sum_{l=|m|}^{\infty} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} [E_{l\alpha} c_{lm\alpha} + \gamma_{lm\alpha}] \right\}. \quad (130)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \gamma_{lm\alpha} = & \left\{ I_2^* \left(r_\alpha, K_{P_2}, M_2, N_2, l, |m| \right) I_1 \left(r_\alpha, K_{P_1}, M_1, N_1, l, |m| \right) + \right. \\ & \left. + I_1^* \left(r_\alpha, K_{P_2}, M_2, N_2, l, |m| \right) I_2 \left(r_\alpha, K_{P_1}, M_1, N_1, l, |m| \right) \right\} \times \\ & \times \dot{u}'_{l\alpha} \left(r_\alpha, E_{l\alpha} \right) u'_{l\alpha} \left(r_\alpha, E_{l\alpha} \right) - I_2^* \left(r_\alpha, K_{P_2}, M_2, N_2, l, |m| \right) \times \\ & \times I_2 \left(r_\alpha, K_{P_1}, M_1, N_1, l, |m| \right) \dot{u}'_{l\alpha} \left(r_\alpha, E_{l\alpha} \right) u_{l\alpha} \left(r_\alpha, E_{l\alpha} \right) - \\ & - I_1^* \left(r_\alpha, K_{P_2}, M_2, N_2, l, |m| \right) I_1 \left(r_\alpha, K_{P_1}, M_1, N_1, l, |m| \right) \times \\ & \times \dot{u}'_{l\alpha} \left(r_\alpha, E_{l\alpha} \right) u'_{l\alpha} \left(r_\alpha, E_{l\alpha} \right). \end{aligned} \quad (131)$$

Заметим, что для обеспечения эрмитовой сопряженности матрицы, как и в методе ЛППВ, при расчете $\gamma_{lm\alpha}$ сделана замена $u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})$ на $\dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})$.

Наконец, используя полученные выражения для интегралов перекрывания $\langle P_2 M_2 N_2 | P_1 M_1 N_1 \rangle$ и матричных элементов гамильтониана $\langle P_2 M_2 N_2 | H | P_1 M_1 N_1 \rangle$, из секулярного уравнения

$$\det \| \langle P_2 M_2 N_2 | H | P_1 M_1 N_1 \rangle - \varepsilon(k) \langle P_2 M_2 N_2 | P_1 M_1 N_1 \rangle \| = 0 \quad (132)$$

можно определить законы дисперсии электронов $\varepsilon(k)$ нанотрубки.

2.5.2.6. Парциальные заряды

Кроме законов дисперсии электронов $\varepsilon_n(k)$, определяемых секулярным уравнением (132), электронное строение можно охарактеризовать энергетическими зависимостями полных и парциальных плотностей состояний. При этом полная плотность состояний определяется только видом дисперсионных кривых $\varepsilon_n(k)$:

$$N(E) = \sum_n [d\varepsilon_n(k) / dk]^{-1}, \quad (133)$$

а для расчета парциальных плотностей

$$N_l^\alpha(E) = \sum_n Q_{nl}^\alpha(k) [d\varepsilon_n(k) / dk]^{-1} \quad (134)$$

необходимо еще рассчитать разложение электронной плотности $2|\Psi_{k,n}(\mathbf{r})|^2$ собственных состояний $\Psi_{k,n}(\mathbf{r})$ по атомам α и по l (коэффициент 2 отвечает учету состояний со спином вверх и вниз).

Аналогичным образом можно определить парциальный заряд межсферной области $Q_n^{IS}(k)$ для собственной функции $\Psi_{k,n}(\mathbf{r})$, необходимый для расчета плотности межсферных состояний

$$N_{IS}(E) = \sum_n Q_n^{IS}(k) [d\varepsilon_n(k) / dk]^{-1}. \quad (135)$$

Для получения величин $Q_{nl}^\alpha(k)$ и $Q_n^{IS}(k)$ рассмотрим интеграл по элементарной ячейке от распределения электронной плотности, создаваемого блоховской функцией $\Psi_{k,n}(\mathbf{r})$:

$$\int_{\Omega} \rho_{k,n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2 \int_{\Omega} \Psi_{k,n}^*(\mathbf{r}) \Psi_{k,n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (136)$$

Как обычно, интеграл по элементарной ячейке представим в виде суммы интегралов по межсферной и внутрисферным областям:

$$\begin{aligned} 2 \int_{\Omega} \Psi_{k,n}^*(\mathbf{r}) \Psi_{k,n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= 2 \int_{\Omega_{II}} \Psi_{II}^*(k, n | \mathbf{r}) \Psi_{II}(k, n | \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ &+ \sum_{\alpha} 2 \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{\alpha}^*(k, n | \mathbf{r}) \Psi_{\alpha}(k, n | \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (137)$$

Первое слагаемое в правой части этого уравнения равно заряду $Q_n^{IS}(k)$, локализованному в межсферной области и относящемуся к дисперсионной кривой n и точке k , а интегралы по МТ-областям α нужно разложить в ряд по l . Коэффициентами этого разложения будут $Q_{nl}^\alpha(k)$.

Собственная волновая функция является линейной комбинацией (10) линеаризованных присоединенных цилиндрических волн $\Psi_{MNP}(\mathbf{r})$:

$$\Psi_{k,n}(\mathbf{r}) = \sum_{M,N,P} a_{MNP,kn} \Psi_{MNP}(\mathbf{r}). \quad (138)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned}
 & 2 \int_{\Omega_\alpha} \Psi_\alpha^*(k, n | \mathbf{r}) \Psi_\alpha(k, n | \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\
 & = 2 \sum_{P_2 M_2 N_2} \sum_{P_1 M_1 N_1} a_{P_2 M_2 N_2, kn}^* a_{P_1 M_1 N_1, kn} \times \\
 & \times \left[\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (A_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha} + N_{lm\alpha} B_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha}) \right] = \\
 & = \sum_{l=0}^{\infty} \left[2 \sum_{P_2 M_2 N_2} \sum_{P_1 M_1 N_1} a_{P_2 M_2 N_2, kn}^* a_{P_1 M_1 N_1, kn} \times \right. \\
 & \left. \times \sum_{m=-l}^l (A_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha} + N_{lm\alpha} B_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha}) \right]. \tag{139}
 \end{aligned}$$

Выражение в квадратных скобках в правой части (139) — это искомый парциальный заряд в МТ-области α с данным l в зоне n в точке k :

$$\begin{aligned}
 & Q_l^\alpha(k, n) = 2 \sum_{P_2 M_2 N_2} \sum_{P_1 M_1 N_1} a_{P_2 M_2 N_2, kn}^* a_{P_1 M_1 N_1, kn} \times \\
 & \times \frac{r_\alpha^4}{c} \exp \left\{ i \left[\left(K_{P_1} - K_{P_2} \right) Z_\alpha + \left(M_1 - M_2 \right) \Phi_\alpha \right] \right\} (-1)^{M_1 + M_2} \times \\
 & \times \sum_{m=-l}^l \left[C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_\alpha \right) + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_\alpha \right) \right] \times \\
 & \times \left[C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_\alpha \right) + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_\alpha \right) \right] \times \\
 & \times \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} c_{lm\alpha}. \tag{140}
 \end{aligned}$$

Рассмотрим теперь интеграл от цилиндрической функции по межсферной области в (137), который может быть определен

как разность интегралов, вычисляемых по объему элементарной ячейки и по объемам МТ-областей. Тогда

$$\begin{aligned}
 Q^{IS}(k, n) = & 2 \sum_{P_2 M_2 N_2} \sum_{P_1 M_1 N_1} a_{P_2 M_2 N_2, kn}^* a_{P_1 M_1 N_1, kn} \times \\
 & \times \frac{1}{c} \exp \left\{ i \left[\left(K_{P_1} - K_{P_2} \right) Z_\alpha + \left(M_1 - M_2 \right) \Phi_\alpha \right] \right\} (-1)^{M_1 + M_2} \times \\
 & \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_\alpha \right) + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_\alpha \right) \right] \times \\
 & \times \left[C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_\alpha \right) + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_\alpha \right) \right] I_3. \quad (141)
 \end{aligned}$$

2.5.3. Практические аспекты метода

Развитый метод реализован в виде программы на языке ФОРТРАН. Практическая реализация метода потребовала вычисления специальных функций — цилиндрических функций и присоединенных полиномов Лежандра, входящих в выражения для матричных элементов гамильтониана и интегралы перекрывания.

Для цилиндрических функций Бесселя первого рода $J_n(x)$ и второго рода $Y_n(x)$ и их производных справедливы рекуррентные формулы:

$$F_{n-1}(x) + F_{n+1}(x) = \frac{2n}{x} F_n(x), \quad (142)$$

$$2F'_n(x) = F_{n-1}(x) - F_{n+1}(x). \quad (143)$$

Для расчета $J_n(x)$ используется предложенная Миллером процедура, основанная на убывании этой функции с ростом n [293]. Пусть требуется вычислить $J_n(x)$. На первом этапе полагаем $F_{N+1}(x) = 0$, $F_N(x) = 1$ для достаточно большого $N > n$. Используя рекуррентную формулу (142) в направлении убывания N , получаем последовательность $F_{N-1}(x), \dots, F_0(x)$. Если N было достаточно большим, каждый член этой последовательности пропорционален соответствующему члену в последовательности $J_{N-1}(x), \dots, J_0(x)$: $F_k(x) = p J_k(x)$. Множитель пропорциональности p получается с использованием формулы

$$J_0^2(x) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} J_k^2(x) = 1. \quad (144)$$

Вычисляя $\sigma = F_0^2(x) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} F_k^2(x)$, находим $p = 1 / \sqrt{\sigma}$.

Значения функций Бесселя второго рода определяются с использованием той же рекуррентной формулы (142) в направлении возрастания [293] и сравнения F_0 с Y_0 , вычисленным по формуле

$$Y_0(x) = \frac{2}{\pi} \left\{ \ln \frac{x}{2} + \gamma \right\} J_0(x) - \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{J_{2k}(x)}{k}, \quad (145)$$

где $\gamma = \lim_{m \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{m} - \ln m \right) = 0,5772156649\dots$ — постоянная Эйлера.

Зная величины функций Бесселя, с помощью (145) находим их производные.

Присоединенные полиномы Лежандра $P_l^m(z)$, которые определяются уравнением:

$$P_l^m(z) = \frac{(1-z^2)^{\frac{m}{2}}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dz^{l+m}} (z^2 - 1)^l, \quad (146)$$

рассчитываются следующим образом. Так как значения m в $P_l^m(z)$ не могут превышать l , полагая на первом этапе $m = l$ в (146), $P_m^m(z)$ рассчитывается по формуле

$$P_m^m(z) = \frac{(1-z^2)^{\frac{m}{2}} (2m)!}{2^m m!}. \quad (147)$$

Далее, применяя формулу

$$P_{m+1}^m(z) = z P_m^m(z) (2m+1) \quad (148)$$

и рекуррентное соотношение

$$P_{l+2}^m(z) = \frac{z(2l-1)P_{l+1}^m(z) - (l+m-1)P_l^m(z)}{(l-m)} \quad (149)$$

$(l-m-2)$ раз, получают окончательные значения $P_l^m(z)$.

Для нахождения радиальной волновой функции $u_{l\alpha}$ и ее производных использовался стандартный, принятый в атомной теории метод численного интегрирования радиального уравнения Шрёдингера.

Решение секулярного уравнения осуществляется методом Холецкого для эрмитовых матриц.

2.6. Применения метода ЛПЦВ

2.6.1. Углеродные нанотрубки

Электронная структура углеродных нанотрубок хорошо изучена экспериментально и теоретически, поэтому эти системы больше всего подходят как для тестирования метода ЛПЦВ, так и для решения недостаточно изученных особенностей электронного строения этих систем.

2.6.1.1. σ - и π -Зоны нанотрубок

В наших расчетах длины связей С–С в нанотрубках брались равными $1,42 \text{ \AA}$ (как в графите). Радиусы МТ-сфер полагались равными $0,71 \text{ \AA}$, что обеспечивает касание МТ-сфер соседних атомов.

Использование цилиндрического МТ-приближения делает расчет нанотрубки зависящим от двух параметров — радиусов a и b внешнего и внутреннего потенциальных барьеров. В расчетах первоначально значения параметров a и b выбирались так, чтобы цилиндрическая потенциальная яма включала ван-дер-ваальсовы сферы атомов С: $a = R_\alpha + r_{\text{vdW}}$, $b = R_\alpha - r_{\text{vdW}}$. (Здесь r_{vdW} — ван-дер-ваальсов радиус углерода, равный $1,7 \text{ \AA}$, R_α — радиус нанотрубки, отсчитываемый от ее оси до ядер атомов С.) Затем параметры a и b варьировались, чтобы воспроизвести полную ширину валентной зоны нанотрубки с конфигурацией (5, 5), в предположении о том, что она совпадает с шириной валентной зоны графита составляющей 22 эВ.

Оказалось, что при этом вычисленная зонная структура, в основном, воспроизводит известную информацию по зонной структуре нанотрубки (5, 5), однако количественно ширина валентной зоны оказалась меньше, чем в графите. В базисе, включающем все ЛПЦВ с энергией до 50 эВ ($E_{\text{cut}} = 50 \text{ эВ}$), совпадение достигнуто при $b = R_\alpha - 1,21 \text{ \AA}$ и $a = R_\alpha + 1,21 \text{ \AA}$. При учете всех базисных функций с энергиями до 100 эВ ($E_{\text{cut}} = 100 \text{ эВ}$) наилучшее совпадение достигнуто при $b = R_\alpha - 1,38 \text{ \AA}$ и $a = R_\alpha + 1,27 \text{ \AA}$. Небольшая асимметрия расположения потенциальных стенок относительно R_α , возможно, отражает повышение электронной плотности внутренней области трубки по сравнению с наружной из-за изогнутости стенок. В расчетах остальных нанотрубок радиусы a и b уже

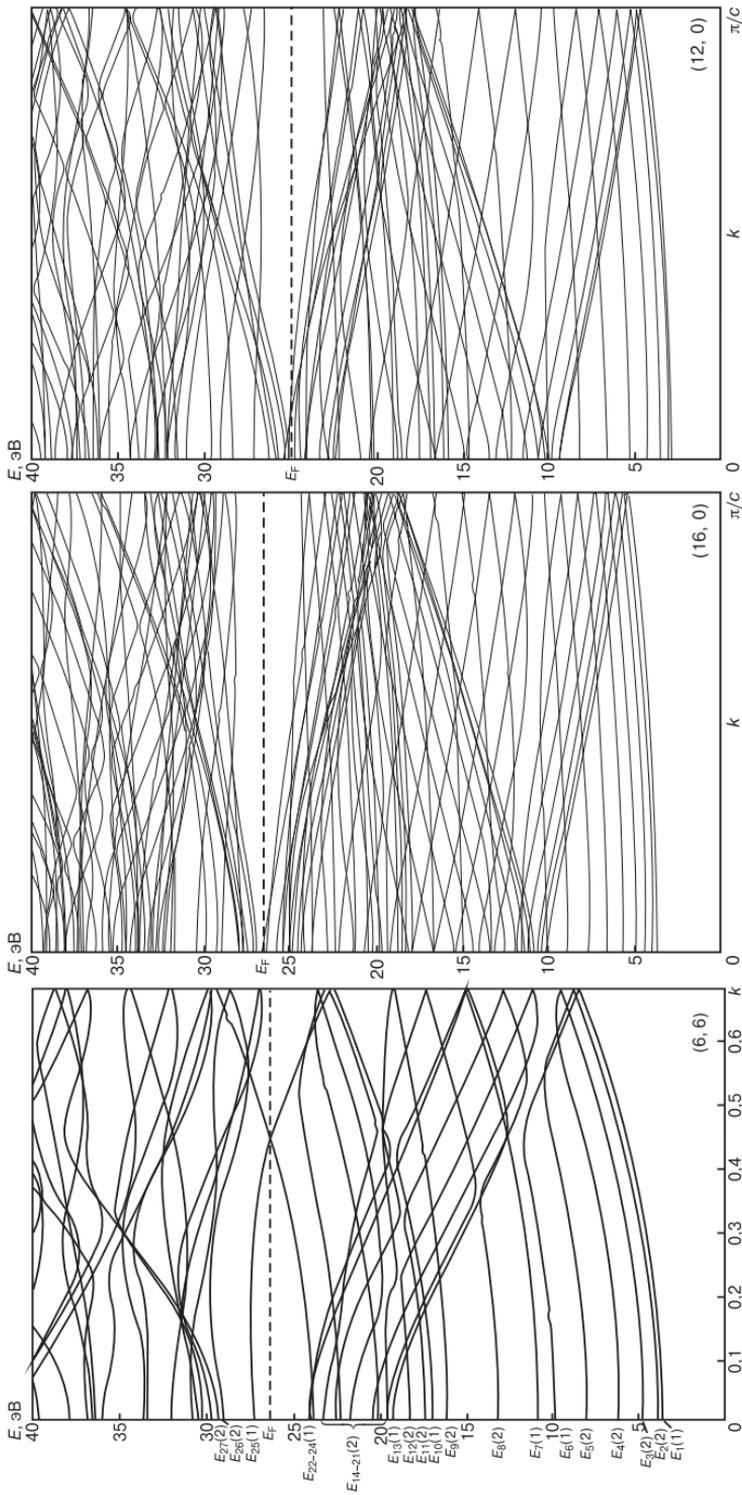


Рис. 207. Зонная структура углеродных нанотрубок типа «кресло» (6, 6) и «зигзаг» (12, 0) и (16, 0). Здесь и далее обычно штриховая линия обозначает потолок валентной зоны E_v в полупроводниковых структурах или уровень Ферми E_F в металлических [280]

более не оптимизировались, а рассчитывались по этим формулам в зависимости от выбранной величины E_{cut} (50 или 100 эВ).

Как известно, все углеродные нанотрубки с конфигурацией «кресло» обладают металлическим типом электронной структуры, а уровень Ферми для них расположен на пересечении двух π -зон в точке $k = (2/3)\pi/c$, что вполне воспроизводится и в методе ЛПЦВ, как это видно, например, из расчетов трубки (6, 6) (рис. 207). Углеродные нанотрубки $(n, 0)$ с конфигурацией «зигзаг» в зависимости от параметра их толщины n могут быть полупроводниковыми с прямой щелью в центре зоны Бриллюэна (при $k = 0$) и полуметаллическими, когда потолок валентной зоны и дно зоны проводимости касаются при $k = 0$. Если n кратно трем, они полуметаллические, а в противном случае — полупроводниковые, что вполне воспроизводится в методе ЛПЦВ, как это видно, например, из результатов расчетов зонной структуры нанотрубок (16, 0) и (12, 0) (рис. 207).

2.6.1.2. Энергии оптических переходов металлических нанотрубок

На основе расчетов методом ЛПЦВ была более детально изучена взаимосвязь между электронным строением, междузонными оптическими переходами и диаметром металлических углеродных нанотрубок. Большой интерес к получению как можно более точной теоретической информации о плотностях электронных состояний и энергиях оптических переходов в нанотрубках связан, в частности, с тем, что такие данные могут быть использованы в экспериментальных методах определения строения нанотрубок: в спектроскопии оптического поглощения, рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей туннельной спектроскопии, спектроскопии энергетических потерь электронов. Эти методы особенно широко применяют при исследовании объемных образцов, включающих нанотрубки различного строения и ориентации. При этом для определения строения нанотрубок берется экспериментальная информация о плотностях электронных состояний системы.

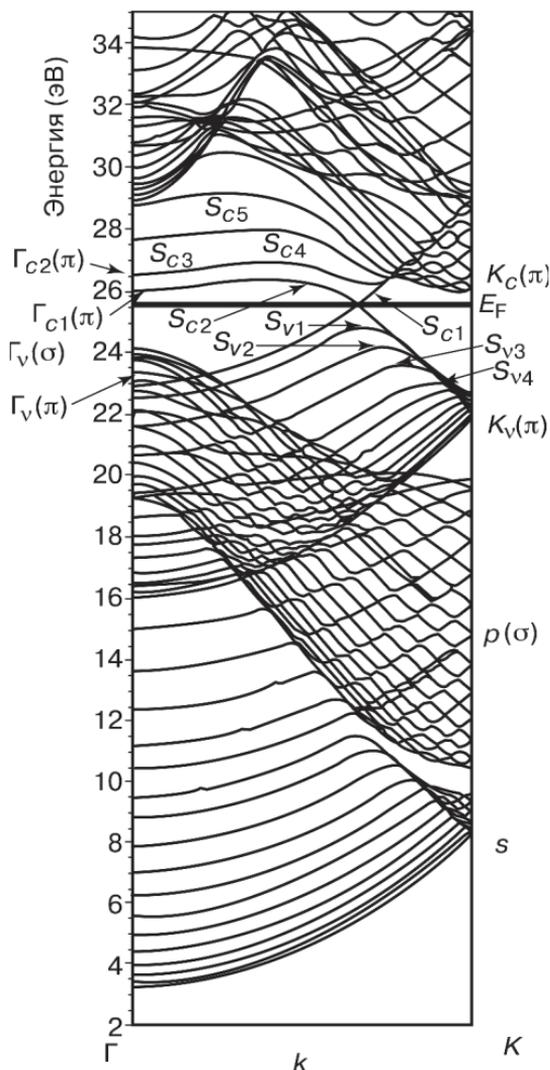
Величина энергетической щели E_{11} между нижней сингулярностью зоны проводимости и верхней сингулярностью валентной зоны является важнейшим параметром плотности состо-

яний. Металлические нанотрубки характеризуются гораздо большей величиной E_{11} , чем полупроводниковые, что позволяет различать их. С помощью этого параметра в объемных образцах методами туннельной спектроскопии определялось относительное содержание металлических и полупроводниковых нанотрубок, а методами оптической спектроскопии — даже процентное содержание нанотрубок разного диаметра. Для определения диаметра этих структур с помощью величины E_{11} обычно исходят из представлений о том, что энергия E_{11} убывает с ростом d по эмпирическому соотношению $E_{11} \sim d^{-1}$. Эта корреляция была получена в ранних расчетах зонной структуры нанотрубок методом ЛКАО, но надо помнить, что этот метод не слишком хорошо воспроизводит зону проводимости. Корреляция $E_{11} \sim d^{-1}$ была также подтверждена экспериментально, однако с низкой точностью — $\pm 0,3$ эВ.

Базис метода ЛПЦВ включает делокализованные состояния (цилиндрические волны) и с этой точки зрения он предпочтительнее метода ЛКАО для количественных расчетов оптических свойств нанотрубок. Для установления более надежной корреляции между E_{11} и d^{-1} металлических нанотрубок в работе [294] была рассчитана электронная структура систем (n, n) с n , принимающих значения от 3 до 12.

На рис. 208 и 209 приведена зонная структура и плотность электронных состояний в области уровня Ферми для нанотрубки $(12, 12)$. Результаты расчетов показывают, что нанотрубки с n от 4 до 12 обладают металлическим типом зонной структуры с уровнем Ферми, расположенным в точке пересечения двух π -зон вблизи $k = (2/3)\pi/c$. В согласии с простой π -электронной моделью плотность состояний в окрестности уровня Ферми между первыми сингулярностями валентной зоны и зоны проводимости постоянна. В центре зоны Бриллюэна верхний заполненный σ -уровень Γ_v (σ) расположен выше верхнего заполненного π -уровня Γ_v (π) во всех нанотрубках (n, n) и в графите. В π -электронных моделях S_{v1} и S_{c1} — это граничные сингулярности валентной зоны и зоны проводимости, соответственно, и $E_{11} = E_{11}(\pi\pi^*) = E(S_{v1}) - E(S_{c1})$. Однако из рис. 208 и 209 можно видеть, что в центре Γ и на границе K -зоны Бриллюэна нижние $\Gamma_{c1}(\pi)$ - и $K_{c1}(\pi)$ -состояния расположены под сингулярностью S_{c1} и образуют плечо под пиком S_{c1} плотности состояний. Щель $(S_{v1} - S_{c1})$ по-прежнему соответствует

Рис. 208. Зонная структура нанотрубки (12, 12) [294]



прямому переходу с минимальной энергией. Щель $E_{11}(\sigma\pi^*) = E[\Gamma_{c1}(\pi)] - E[\Gamma_v(\sigma)]$ соответствует второму прямому переходу (см. рис. 208). Для нанотрубок (10, 10)–(8, 8) энергии $E_{11}(\pi\pi^*)$ и $E_{11}(\sigma\pi^*)$ практически совпадают, а для нанотрубок меньшего диаметра энергия перехода $E_{11}(\sigma\pi^*)$ на 0,2–0,5 эВ меньше энергии $E_{11}(\pi\pi^*)$ -перехода.

Зависимости энергий прямых переходов $E_{11}(\pi\pi^*)$ и $E_{11}(\sigma\pi^*)$ от диаметра нанотрубок приведены на рис. 210. Имеются значи-

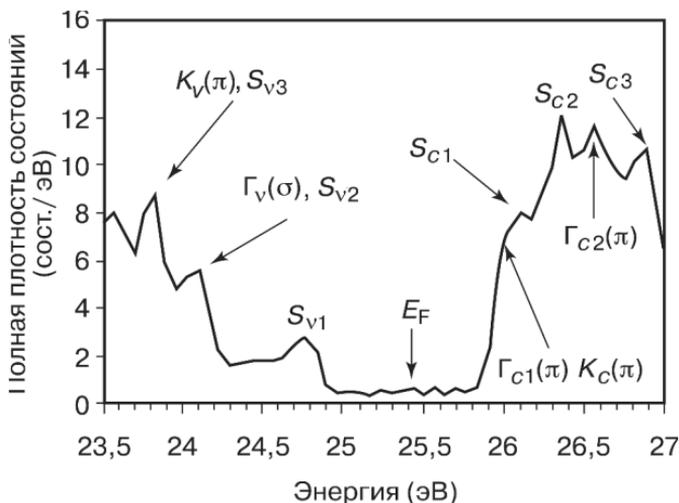


Рис. 209. Плотность электронных состояний нанотрубки (12, 12) в области уровня Ферми [294]

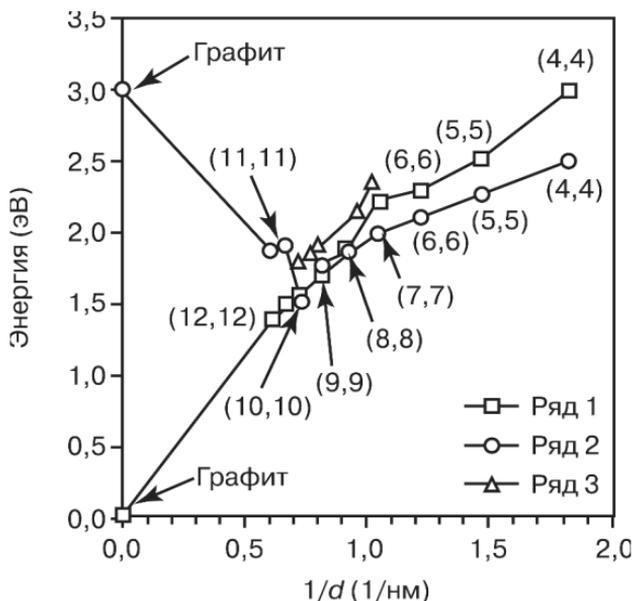


Рис. 210. Взаимосвязь между диаметром d и энергиями прямых переходов. Ряд 1: $E_{11}(\pi\pi^*) = E(S_{V1}) - E(S_{C1})$; ряд 2: $E_{11}(\sigma\pi^*) = E[\Gamma_{C1}(\pi)] - E[\Gamma_V(\sigma)]$; ряд 3: экспериментальные данные [294]

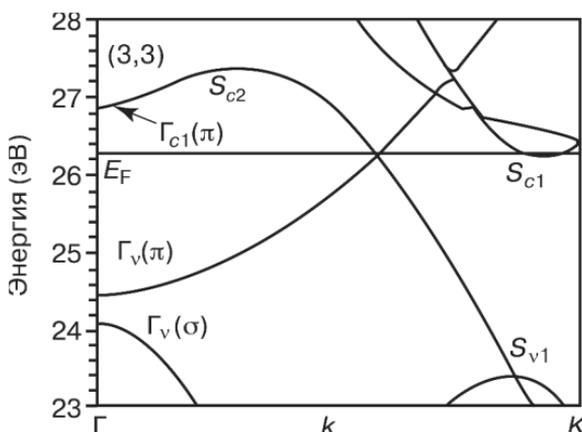


Рис. 211. Зонная структура нанотрубки (3, 3) в области уровня Ферми [294]

тельные отклонения от соотношения $E_{11} \sim d^{-1}$. Ситуация усложняется близкими значениями $E_{11}(\pi\pi^*)$ и $E_{11}(\sigma\pi^*)$ и пересечением этих характеристик в интервале $0,7 \text{ нм}^{-1} < d^{-1} < 1,0 \text{ нм}^{-1}$ ($n = 8, 9, 10$).

Электронная структура нанотрубки (3, 3) (рис. 211) резко отлична от рассмотренных. Здесь сингулярность S_{c1} совпадает с уровнем Ферми, что приводит к резкому возрастанию плотности состояний на этом уровне. Такой результат коррелирует с экспериментально наблюдаемой сверхпроводимостью нанотрубки (3, 3). Существование двух типов электронов с различными эффективными массами должно оказывать влияние на электронную составляющую теплоемкости и электропроводности этой системы. Также можно отметить, что оптическое поглощение в области $(S_{v1} - S_{c1})$ должно приводить к резонансной накачке электронов на уровень Ферми.

2.6.1.3. Энергии оптических переходов полупроводниковых нанотрубок

Для полупроводниковых нанотрубок параметр E_{11} совпадает с минимальной оптической щелью E_g . Первые расчеты и эксперименты также указывали на пропорциональность E_{11} обратной величине диаметра. Однако более поздние расчеты, основанные на π -электронной теории, обнаружили влияние хиральности на E_{11} : нанотрубки близкого диаметра, но с различны-

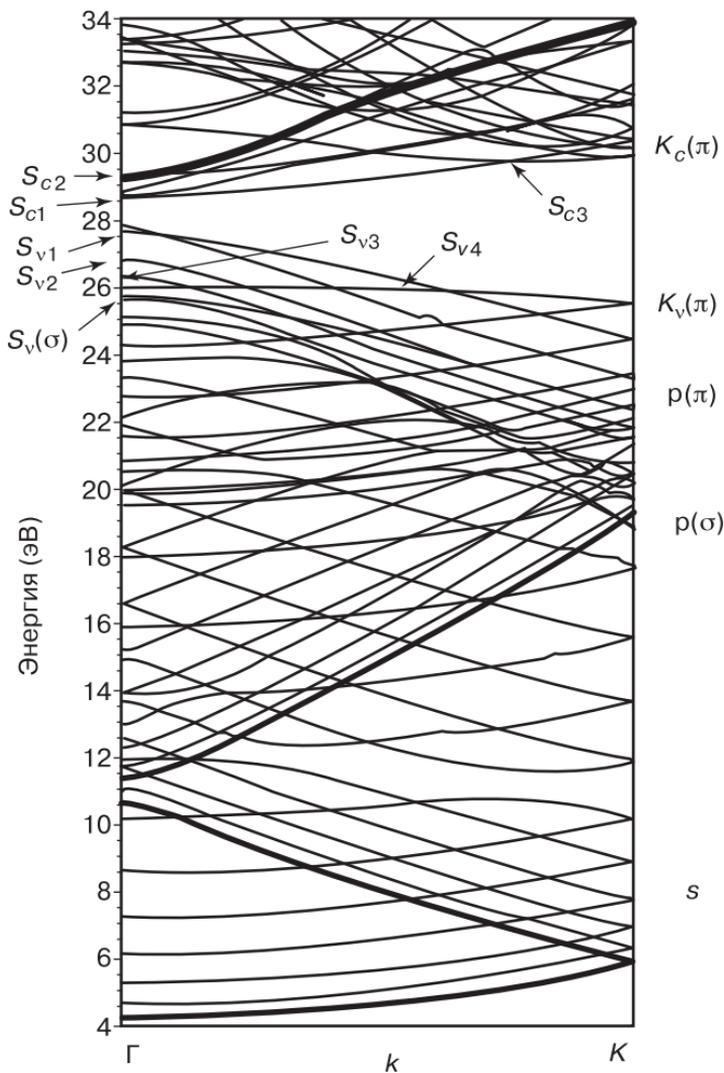


Рис. 212. Зонная структура нанотрубки (0, 13) [295]

ми углами хиральности могли иметь несколько различающуюся ширину запрещенной зоны.

С целью получения более точных данных с помощью метода ЛПЦВ была рассчитана зонная структура и плотности электронных состояний полупроводниковых нанотрубок $(n, 0)$ одинаковой хиральности с диаметрами от 4 до 20 Å с $5 \leq n \leq 26$ не кратным 3 (так как в этом случае нанотрубки являются полуметаллическими).

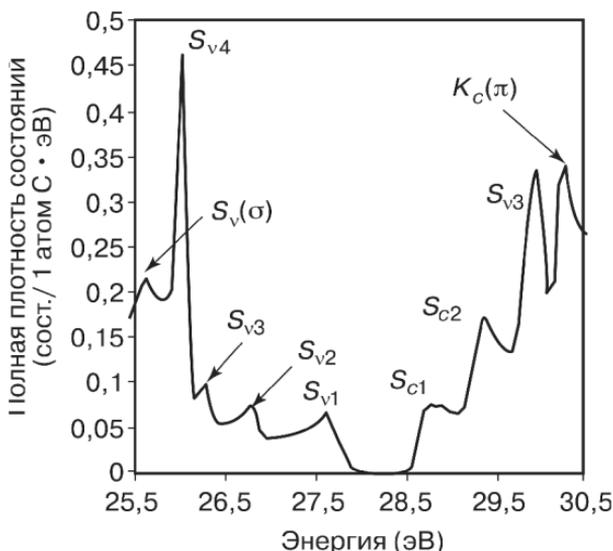


Рис. 213. Плотность электронных состояний нанотрубки (0, 13) в области уровня Ферми [295]

Нанотрубки с $10 \leq n \leq 26$ имеют полупроводниковый характер зонной структуры с оптической щелью в центре зоны Бриллюэна Γ . В качестве примера результатов расчета на рис. 212 и 213 приведена зонная структура и плотность электронных состояний нанотрубки (13, 0) с $d = 10 \text{ \AA}$.

Как и в хюккелевском подходе, граничные сингулярности валентной зоны (S_{v1}) и зоны проводимости (S_{c1}) отвечают прямому π^* -переходу в точке Γ , и $E_{11} = E(S_{c1}) - E(S_{v1})$. Однако зависимость E_{11} от d^{-1} не линейная, а осциллирующая (рис. 214): функция $E_{11}(d^{-1})$ альтернирует между двумя кривыми, отвечающими нанотрубкам ($n, 0$), для которых при делении n на 3 получается в остатке 1 или 2 ($n \bmod 3 = 1$ и $n \bmod 3 = 2$ соответственно). Кривая $n \bmod 3 = 1$ расположена над кривой $n \bmod 3 = 2$.

Максимальные величины $E_{11} = 0,90$ и $E_{11} = 0,56$ эВ для ряда $n \bmod 3 = 1$ и $n \bmod 3 = 2$ отвечают диаметрам $d = 12,5$ ($n = 16$) и 11 \AA ($n = 14$) соответственно. Дальнейшее уменьшение диаметра нанотрубки приводит к резкому уменьшению щели E_{11} вследствие возрастания кривизны поверхности нанотрубки и, как следствие, σ -взаимодействия. Для нанотрубок малого диаметра с $n \leq 8$ ($d \leq 6,3 \text{ \AA}$) щель в центре зоны закрывается, а предсказания π -электронной модели о полупроводниковом характере нанотрубок полностью нарушаются.

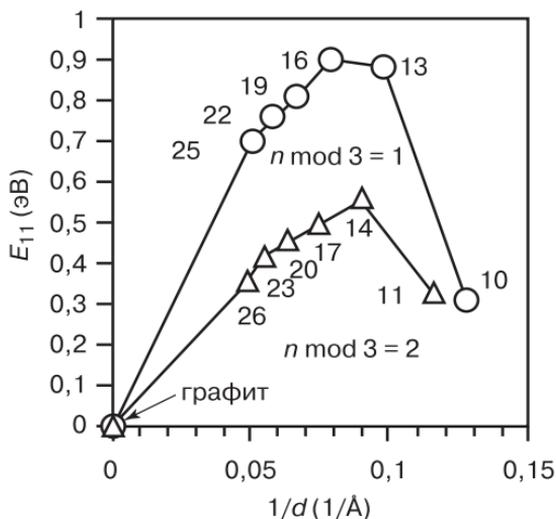


Рис. 214. Зависимость минимальной оптической щели E_{11} от диаметра d полупроводниковых нанотрубок $(0, n)$ [295]

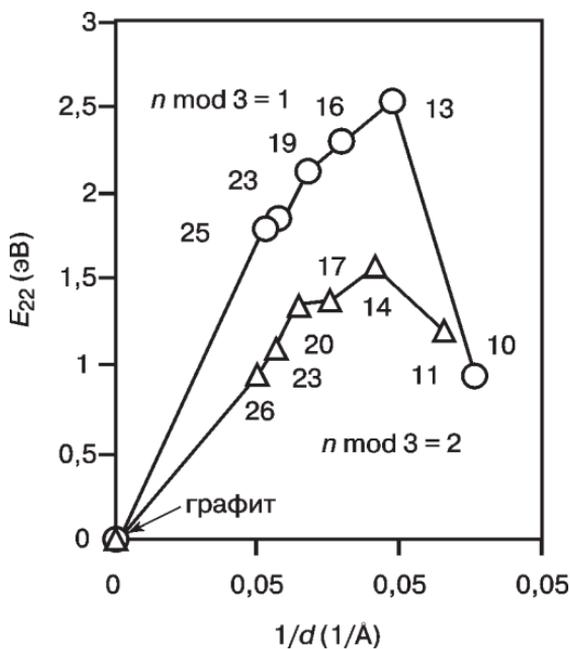


Рис. 215. Зависимость второй прямой оптической щели E_{22} от диаметра d полупроводниковых нанотрубок $(n, 0)$ [295]

Таким образом, из рис. 214 ясно видно, что однозначной связи между E_{11} и d нет, даже для нанотрубок с одной и той же хиральностью. Например, значение $E_{11} \sim 0,3$ эВ соответствует сразу четырем трубкам типа «зигзаг»: с $d = 7,8, 8,6, 20,4$ и $40,8 \text{ \AA}$ ($n = 10, 11, 26$ и 52 соответственно).

То же самое справедливо и для характеристики $E_{22} = E(S_{c2}) - E(S_{v2})$ — второй прямой щели, энергию которой часто используют в качестве важного дополнительного параметра плотности состояний полупроводниковых нанотрубок для определения их диаметров в предположении о справедливости уравнения $E_{22} \sim d^{-1}$. Однако амплитуды осцилляций функции $E_{22}(d^{-1})$ (рис. 215) даже больше (примерно в три раза), чем в случае $E_{11}(d^{-1})$. Все это, с одной стороны, должно затруднять определение строения нанотрубок с помощью оптических измерений, но с другой стороны дает новые критерии классификации нанотрубок.

2.6.1.4. Легирование азотом, бором, кислородом

Один из способов химической модификации нанотрубок заключается в замене некоторых атомов углерода в нанотрубке на другие элементы — так называемом легировании или допировании. Экспериментально наиболее подробно изучено допирование углеродных нанотрубок бором и азотом [296, 297]. Допированные бором нанотрубки усредненного состава $C_{35}B$ получены пиролизом смеси ацетилен и диборана, а допированные азотом нанотрубки состава $C_{33}N$ — пиролизом пиридина с использованием кобальта в качестве катализатора. Кислород также может замещать некоторые атомы углерода в нанотрубке, например, в процессе окислительной очистки нанотрубок или при получении нанотрубок в кислородсодержащей среде. Очевидно, что наличие таких примесных атомов должно возмущать электронную структуру нанотрубки. Добавление бора, например, должно приводить к p -типу проводимости нанотрубки, а азота — к n -типу.

Методом ЛПЦВ исследованы электронные свойства углеродных нанотрубок типа «кресло» (5, 5) и «зигзаг» (15, 0), (16, 0), содержащих в качестве примеси замещения бор, азот или кислород. Были рассчитаны дисперсионные кривые и плотности электронных состояний [298].

Обсуждение начнем с допированных нанотрубок A-(5, 5) с одним неуглеродным атомом в расчете на элементарную ячейку, структура которых приведена на рис. 216.

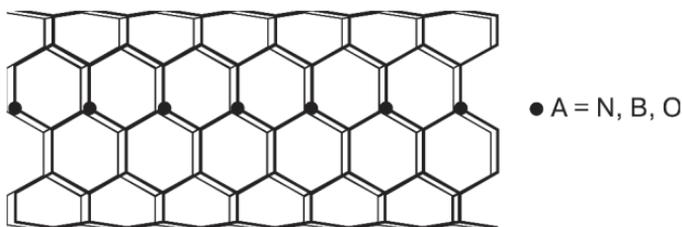


Рис. 216. Структура нанотрубки типа «кресло» с одним гетероатомом в расчете на элементарную ячейку

Углеродная нанотрубка с конфигурацией типа «кресло» обладает металлическим типом электронной структуры. Запрещенная зона отсутствует. Замещение одного атома С в элементарной ячейке углеродной нанотрубки на атом N возмущает зонную структуру и плотность состояний (рис. 217, 218).

Внедрение атома азота, имеющего на один валентный электрон больше, чем углерод, приводит к повышению уровня Ферми и его смещению в зону проводимости чисто углеродной нанотрубки (5, 5) (что, в частности, согласуется и с моделью жестких зон). Существенно меняется и плотность состояний вблизи уровня Ферми: в чисто углеродной нанотрубке (5, 5) уровень Ферми расположен в области провала плотности состояний, а в легированной азотом — вблизи пика. Резкое возрастание плотности состояний на уровне Ферми может привести к значительному изменению физических свойств нанотрубки, например, электропроводности и электронной теплоемкости. Ширина валентной зоны в нанотрубке N-(5, 5) на 1 эВ больше, чем в углеродной (5, 5) вследствие образования $2s(N)$ -полосы в области дна зоны, и в низкоэнергетической области плотности состояний появляется дополнительный пик, соответствующий $2s$ -состояниям азота.

Нанотрубка (5, 5) обладает осью симметрии пятого порядка, и некоторые ее зоны дважды вырождены. Вследствие понижения симметрии, при замещении в элементарной ячейке одного атома С на азот все двукратно вырожденные зоны расщепляются. Это расщепление составляет в среднем 0,2 эВ. По этой же причине наблюдается уширение пиков на кривых плотности состояний.

К еще более значительным изменениям электронного строения нанотрубки (5, 5) привело замещение одного атома углерода атомом кислорода. Так как кислород имеет на один валентный электрон больше, чем азот, переход от нанотрубки N-(5, 5) к

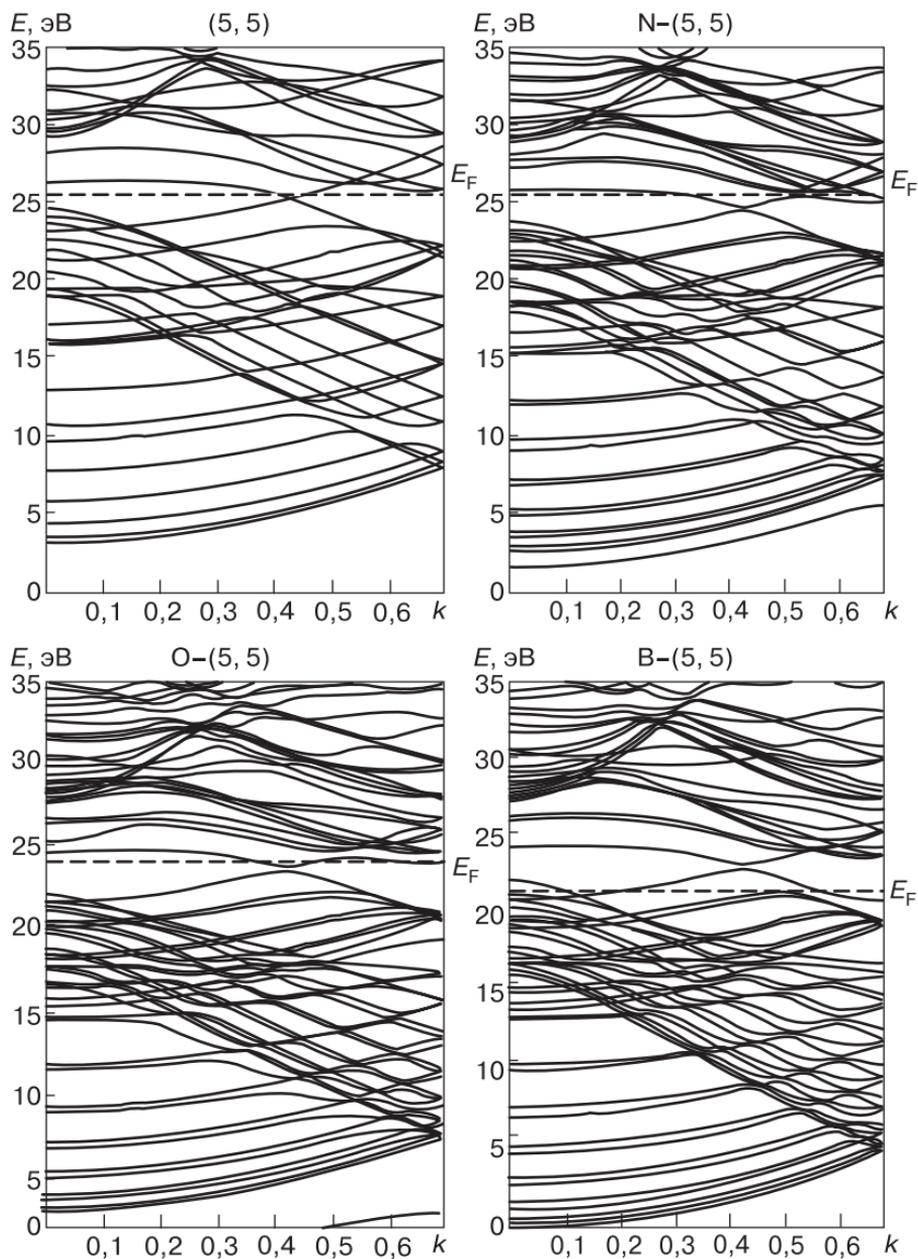


Рис. 217. Зонная структура нанотрубок (5, 5): чистой и содержащих один атом N, O или B в расчете на элементарную ячейку [298]

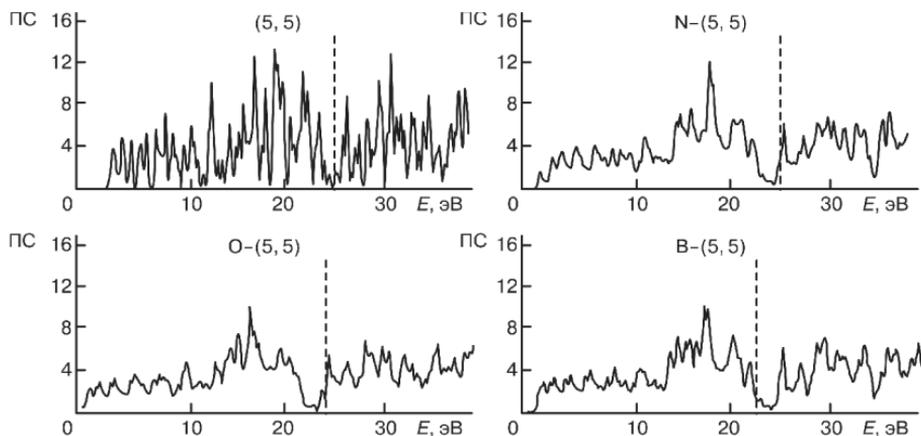


Рис. 218. Плотность электронных состояний (ПС) нанотрубок (5, 5): чистой и содержащих один атом N, O или B в расчете на элементарную ячейку (плотность состояний уширена по закону Гаусса с полушириной 0,1 эВ) [298]

нанотрубке O-(5, 5) приводит к дальнейшему смещению уровня Ферми в зону проводимости исходной углеродной нанотрубки, и здесь положение уровня Ферми оказалось в точности на пике плотности состояний.

Бор имеет на один электрон меньше, чем углерод, поэтому его введение приводит к понижению уровня Ферми и смещению в валентную зону чисто углеродной нанотрубки (5, 5). Плотность состояний на уровне Ферми снова возрастает, так как этот уровень выходит из области провала на кривой плотности состояний чисто углеродной системы. Расщепление вырожденных энергетических уровней углеродной нанотрубки более значительно при введении бора по сравнению с азотом.

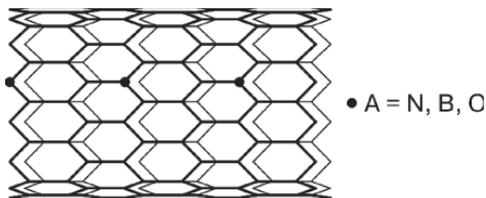


Рис. 219. Структура нанотрубки типа «зигзаг» с одним гетероатомом в расчете на элементарную ячейку

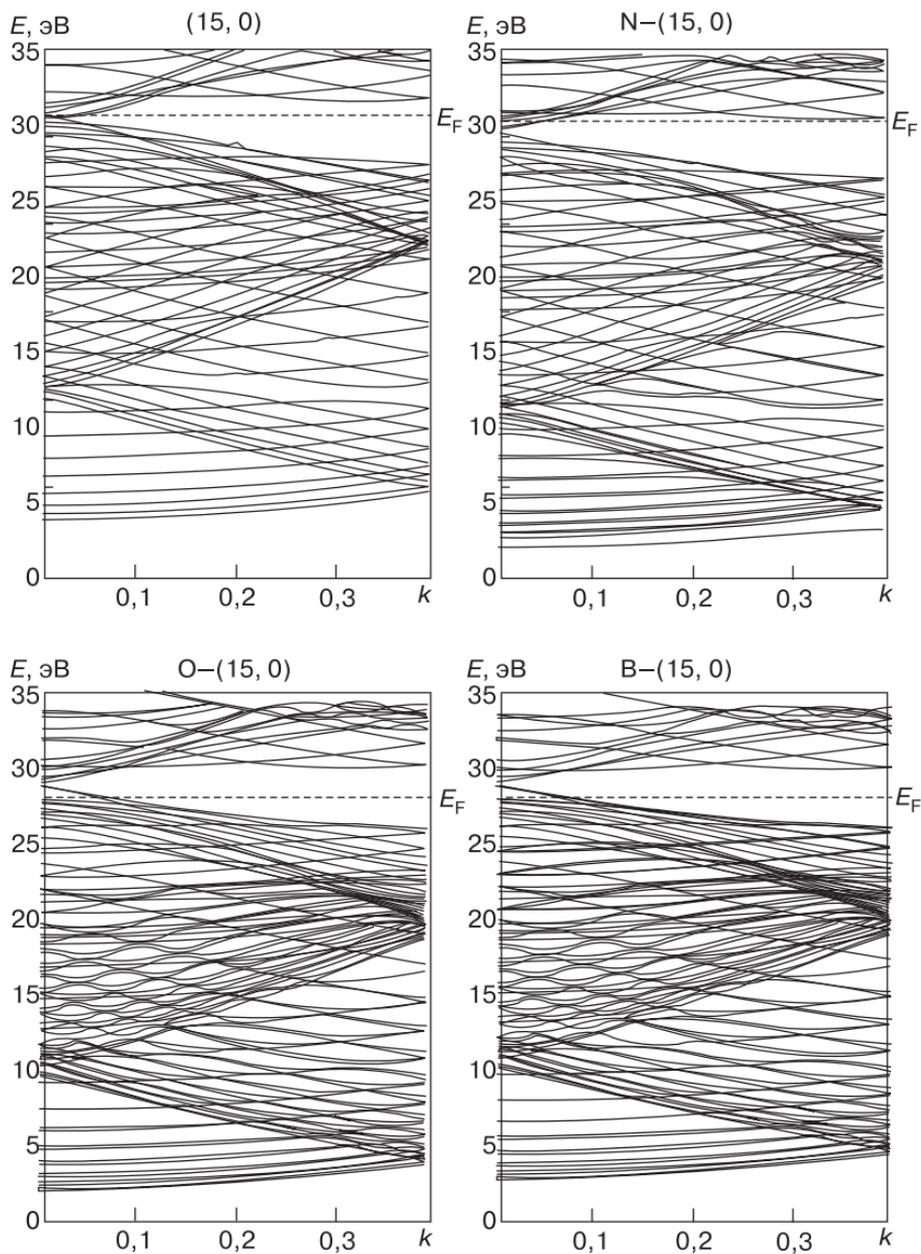


Рис. 220. Зонная структура нанотрубок (15, 0): чистой и содержащих один атом N, O или B в расчете на элементарную ячейку [298]

Рассмотрим теперь на примере трубки (15, 0) влияние легирования полуметаллической нанотрубки. Строение рассчитанных нанотрубок типа «зигзаг», в каждой элементарной ячейке которых один атом С заменен на атомы N, В или О, приведено на рис. 219.

Результаты замещения атомов углерода на атомы N, В, О, в основном, аналогичны замещениям углерода на эти атомы в металлической нанотрубке (5, 5) типа «кресло». Они проявляются в виде смещения уровня Ферми в зону проводимости или валентную зону углеродной нанотрубки, что сопровождается ростом плотности состояний на уровне Ферми (рис. 220 и 221).

По результатам расчета (рис. 222, 223) углеродная нанотрубка состава (16, 0) конфигурации «зигзаг» является полупроводником. Валентная зона и зона проводимости состоят из однократно и двукратно вырожденных зон в соответствии с наличием оси симметрии 16 порядка. Уровень Ферми здесь расположен в запрещенной зоне. Плотность состояний на этом уровне равна нулю. Замещение одного атома С в элементарной ячейке на азот, кислород и бор приводит к металлизации нанотрубки за счет изменения числа валентных электронов и смещения уровня Ферми в зону проводимости или валентную зону.

Таким образом, легирование металлических углеродных нанотрубок сопровождается смещением уровня Ферми и резким, на порядок, возрастанием плотности состояний на этом уровне. При легировании полупроводниковых углеродных нанотрубок

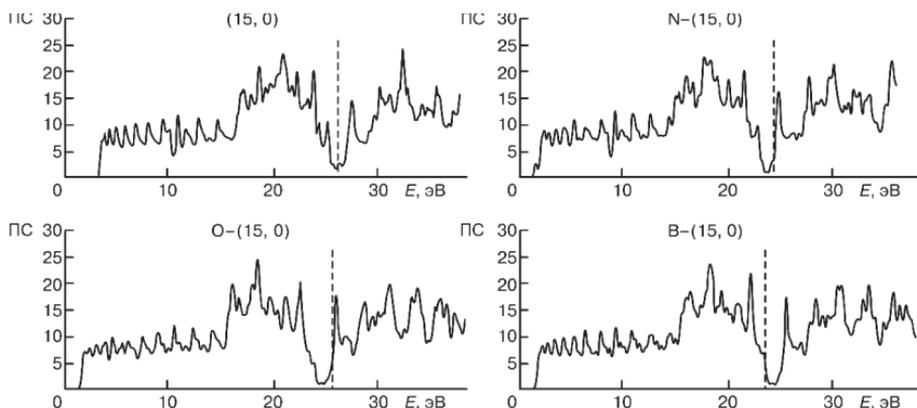


Рис. 221. Плотность электронных состояний нанотрубок (15, 0): чистой и содержащих один атом N, O или B в расчете на элементарную ячейку [298]

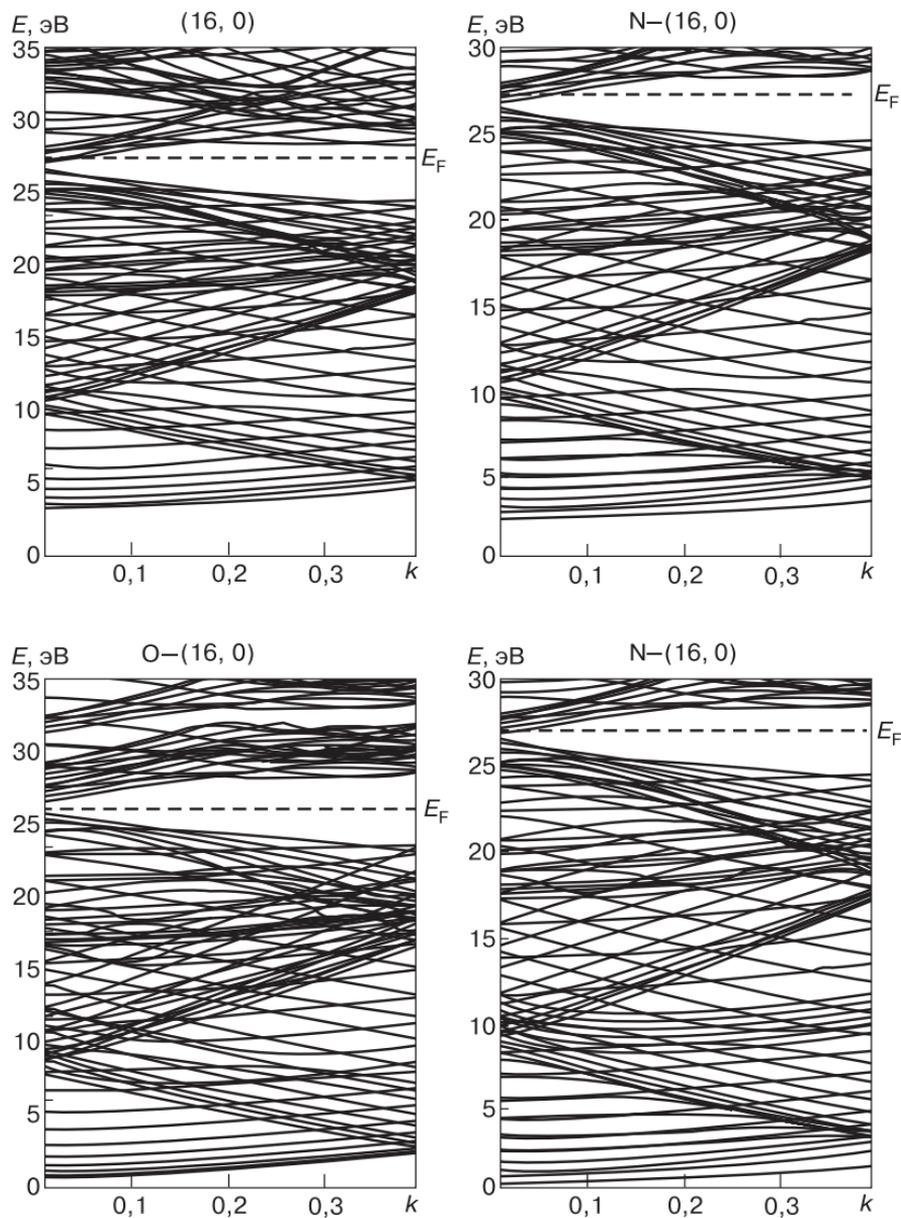


Рис. 222. Зонная структура нанотрубок (16, 0): чистой и содержащих один атом N, O или B в расчете на элементарную ячейку [298]

изменяется характер зонной структуры с полупроводникового на металлический за счет эффектов смещения уровня Ферми из за-

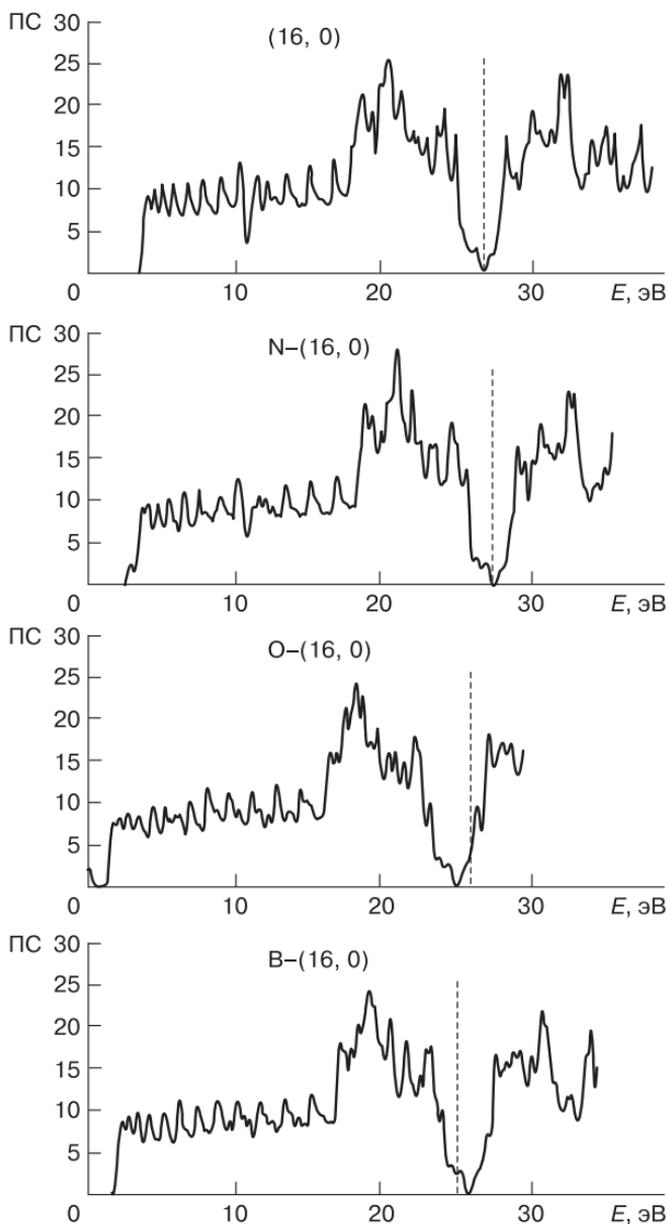


Рис. 223. Плотность электронных состояний (ПС) нанотрубок (16, 0): чистой и содержащих один атом N, O или B в расчете на элементарную ячейку [298]

прецессной зоны в зону проводимости при введении азота и кислорода или в валентную зону при введении бора.

2.6.2. Цилиндрические наностержни

Внутренняя полость нанотрубки может быть заполнена, например, металлами, как это показано на рис. 224. При этом в нанотрубке исчезает внутренний непроницаемый для электронов барьер. Такие нанопровода обычно называют цилиндрическими наностержнями. Отсутствие внутренней полости в наностержнях требует небольшой модификации метода ЛПЦВ, на которой стоит остановиться.

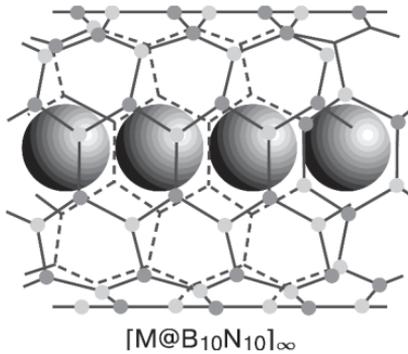


Рис. 224. Структура интеркалированной нанотрубки $M@B_{10}N_{10}$

2.6.2.1. Метод расчета

Для наностержней теория ЛПЦВ в МТ-приближении зависит только от одного параметра: радиуса a внешнего потенциального барьера:

$$U(R) = \begin{cases} 0, & R \leq a \\ \infty, & R > a. \end{cases}$$

Так как теперь нас интересуют конечные решения при $R = 0$, а функции Бесселя второго рода стремятся к бесконечности при $R \rightarrow 0$, радиальные функции межсферной области с точностью до нормировочного множителя будут совпадать с функциями Бесселя первого рода:

$$\Psi_{M,N}(R) = C_{MN}^J J_{|M|}(\kappa_{|M|,N} R), \quad C_{MN}^J = \sqrt{2} / \left\{ a \left| J'_{|M|}(\kappa_{|M|,N} a) \right| \right\}, \quad (150)$$

где $\kappa_{|M|,N} a$ совпадает с N -м корнем функции $J_{|M|}(x)$, что упрощает нахождение $\kappa_{|M|,N}$ по сравнению со случаем нанотрубки, когда требуется решение уравнения (63). В результате, в локальной сферической системе координат цилиндрическая волна принимает вид

$$\Psi_{\Pi\alpha}(k, P, M, N) = \frac{1}{\sqrt{\Omega} \left| J'_M \left(\kappa_{|M|,N} a \right) \right|} \times$$

$$\times \exp \left\{ i \left(K_P Z_\alpha + M \Phi_\alpha \right) \right\} \exp \left(i K_P r \cos \theta \right) \times$$

$$\times (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m \left(\kappa_{|M|,N} r \sin \theta \right) J_{m-M} \left(\kappa_{|M|,N} R_\alpha \right) \exp \left(im\varphi \right), \quad (151)$$

где $\Omega = \pi a^2 c$ — объем элементарной ячейки наностержня.

Внутри МТ-сфер базисная функция имеет прежний вид разложения (121) по сферическим гармоникам.

Сопоставление (151) и (81) показывает, что отсутствие полости затронуло лишь зависящую от радиальной координаты R_α центра сферы α структурную часть волновой функции $\Psi_{\Pi\alpha}$ (81), но не те сомножители, которые зависят от текущих локальных координат r , θ и φ , по которым проводится интегрирование при вычислении интегралов перекрытия $\langle P_2 M_2 N_2 | P_1 M_1 N_1 \rangle$ и матричных элементов гамильтониана $\langle P_2 M_2 N_2 | H | P_1 M_1 N_1 \rangle$. Соответственно, при переходе от нанотрубки к стержню без полости в матричных элементах гамильтониана и интегралах перекрытия, вычисленных для нанотрубки, также изменится лишь структурная часть.

Волновая функция $\Psi_{\Pi\alpha}$ для наноцилиндра без полости (151) получается из аналогичной функции для нанотрубки (81) заменой множителя $\{2\pi c\}^{-1/2}$ на $\left\{ \sqrt{\Omega} \left| J'_M \left(\kappa_{|M|,N} a \right) \right| \right\}^{-1}$ и выражения $\left[C_{MN}^J J_{m-M} \left(\kappa_{|M|,N} R_\alpha \right) + C_{MN}^Y Y_{m-M} \left(\kappa_{|M|,N} R_\alpha \right) \right]$ на функцию Бесселя $J_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha)$. Соответственно, интегралы перекрытия

и матричные элементы гамильтониана для наноцилиндра получаются из аналогичных выражений для нанотрубки заменой c^{-1}

$$\text{на } 2\pi \left\{ \Omega \left| J'_{M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} \mathbf{a} \right) J'_{M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} \mathbf{a} \right) \right| \right\}^{-1}$$

$$\text{и } J_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_\alpha \right) J_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_\alpha \right) \text{ на}$$

$$\left[C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_\alpha \right) + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_\alpha \right) \right] \times \\ \times \left[C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_\alpha \right) + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_\alpha \right) \right].$$

В результате, выражения для интегралов перекрытия и матричных элементов гамильтониана цилиндрического наностержня принимают вид:

$$\langle P_2 M_2 N_2 | P_1 M_1 N_1 \rangle = \\ = \delta_{p_2 p_1} \delta_{n_2 n_1} \delta_{m_2 m_1} - \frac{2\pi}{\Omega \left| J'_{M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} \mathbf{a} \right) \right| \left| J'_{M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} \mathbf{a} \right) \right|} \times \\ \times (-1)^{M_1 + M_2} \sum_{\alpha} \exp \left\{ i \left[\left(K_{P_1} - K_{P_2} \right) Z_{\alpha} + \left(M_1 - M_2 \right) \Phi_{\alpha} \right] \right\} \times \\ \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_{\alpha} \right) J_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_{\alpha} \right) \times \\ \times \left\{ I_3 - r_{\alpha}^4 \sum_{l=|m|}^{\infty} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2[(l+|m|)!]} C_{lm\alpha} \right\}, \quad (152)$$

$$\begin{aligned}
& \langle P_2 M_2 N_2 | \hat{H} | P_1 M_1 N_1 \rangle = \\
& = \left(K_{P_1} K_{P_2} + \kappa_{|M_1|, N_1} \kappa_{|M_2|, N_2} \right) \delta_{P_2 P_1} \delta_{M_2 M_1} \delta_{N_2 N_1} - \\
& - \frac{2\pi}{\Omega \left| J'_{M_1}(\kappa_{|M_1|, N_1} a) \right| \left| J'_{M_2}(\kappa_{|M_2|, N_2} a) \right|} \times \\
& \times (-1)^{M_1 + M_2} \sum_{\alpha} \exp \left\{ i \left[\left(K_{P_1} - K_{P_2} \right) Z_{\alpha} + \left(M_1 - M_2 \right) \Phi_{\alpha} \right] \right\} \times \\
& \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_{m-M_2}(\kappa_{|M_2|, N_2} R_{\alpha}) J_{m-M_1}(\kappa_{|M_1|, N_1} R_{\alpha}) \times \\
& \times \left\{ K_{P_1} K_{P_2} I_3 + \kappa_{|M_2|, N_2} \kappa_{|M_1|, N_1} I'_3 + m^2 I_4 - \right. \\
& \left. - r_{\alpha}^4 \sum_{l=|m|}^{\infty} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2[(l+|m|)!]} \left[E_{l\alpha} c_{l m \alpha} + \gamma_{l m \alpha} \right] \right\}. \quad (153)
\end{aligned}$$

Парциальные заряды в данном случае принимают вид

$$\begin{aligned}
Q_l^{\alpha}(k, n) &= 2 \sum_{P_2 M_2 N_2} \sum_{P_1 M_1 N_1} a_{P_2 M_2 N_2, \kappa n}^* a_{P_1 M_1 N_1, \kappa n} \times \\
& \times \frac{2\pi}{\Omega \left| J'_{M_1}(\kappa_{|M_1|, N_1} a) \right| \left| J'_{M_2}(\kappa_{|M_2|, N_2} a) \right|} r_{\alpha}^4 \times \quad (154) \\
& \times (-1)^{M_1 + M_2} \exp \left\{ i \left[\left(K_{P_1} - K_{P_2} \right) Z_{\alpha} + \left(M_1 - M_2 \right) \Phi_{\alpha} \right] \right\} \times \\
& \times \sum_{m=-l}^l J_{m-M_2}(\kappa_{|M_2|, N_2} R_{\alpha}) J_{m-M_1}(\kappa_{|M_1|, N_1} R_{\alpha}) \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2[(l+|m|)!]} c_{l m \alpha},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{IS}(k, n) &= 2 \sum_{P_2 M_2 N_2} \sum_{P_1 M_1 N_1} a_{P_2 M_2 N_2, \kappa n}^* a_{P_1 M_1 N_1, \kappa n} \times \\
& \times \frac{2\pi}{\Omega \left| J'_{M_1}(\kappa_{|M_1|, N_1} a) \right| \left| J'_{M_2}(\kappa_{|M_2|, N_2} a) \right|} \times \\
& \times (-1)^{M_1 + M_2} \sum_{\alpha} \exp \left\{ i \left[\left(K_{P_1} - K_{P_2} \right) Z_{\alpha} + \left(M_1 - M_2 \right) \Phi_{\alpha} \right] \right\} \times \\
& \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_{m-M_2}(\kappa_{|M_2|, N_2} R_{\alpha}) J_{m-M_1}(\kappa_{|M_1|, N_1} R_{\alpha}) I_3. \quad (155)
\end{aligned}$$

2.6.2.2. Одноатомные нанопровода

2.6.2.2.1. Карбин

Результаты применения метода ЛПЦВ к линейным одноатомным цепочкам — простейшим системам, обладающим цилиндрической симметрией, — начнем обсуждать с карбина. Карбин — это цепочка из атомов углерода. В расчетах карбина без альтернирования (чередования) длин связей расстояния между атомами C принимались равными $1,27 \text{ \AA}$, что является средней величиной между длинами двойной ($1,34 \text{ \AA}$) и тройной ($1,20 \text{ \AA}$) связей между атомами C . Судя по зонной структуре, цепочка из атомов углерода без альтернирования связей — проводник с металлическим типом проводимости. Нижняя зона, соответствующая преимущественно σ_s -состояниям углерода, полностью заполнена электронами, а следующая двукратно вырожденная зона, пересекающаяся уровнем Ферми в точке $k = \pi/2c$, соответствует π_p -состояниям и полузаполнена.

Обычно считают, что в карбине имеет место чередование длинных и коротких углерод-углеродных связей. На рис. 225 представлена электронная структура карбина с альтернированием с длинами связей $1,34 \text{ \AA}$ и $1,20 \text{ \AA}$. Альтернирование сопро-

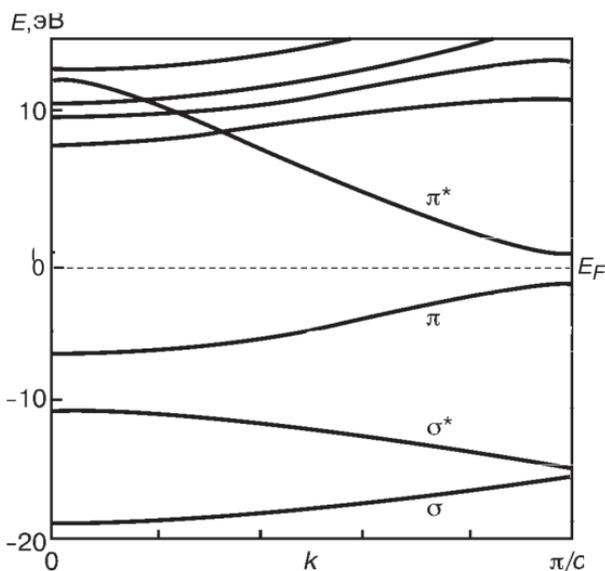


Рис. 225. Электронная структура карбина, рассчитанная с учетом альтернирования углерод-углеродных связей [278]

вождается расщеплением σ_s - и σ_p -зон на краю зоны Бриллюэна. По данным этого расчета, карбин с альтернированием является узкозонным полупроводником с непрямым переходом с π - на π^* -зону. Ширина валентной π -зоны составляет 6 эВ, ширина σ_s -зоны — 5,5 эВ, а σ_s^* -зоны — 10 эВ.

2.6.2.2.2. Цепочки из атомов 3d-металлов

Информация об электронной структуре чисто металлических цепочек необходима, в частности, для интерпретации зонной структуры легированных металлами углеродных нанотрубок. Сверхтонкие металлические нанопровода получены также при внедрении металлических атомов в каналы цеолита. Такие провода можно приближенно рассматривать как системы, в которых металлическая подсистема окружена непроницаемым для электронов цилиндрическим потенциальным барьером, соответственно, из углеродной или цеолитной оболочки, а перенос электронов осуществляется по металлической подсистеме. Они представляют и самостоятельный интерес, так как металлические одноатомные цепочки наблюдают на кристаллических подложках, а также в свободном состоянии.

Мы рассмотрели линейные цепочки как с одинаковыми межатомными расстояниями металл–металл, так и с чередованием длин связей [299]. В первом случае расстояния между атомами металла выбирались равными удвоенным металлическим радиусам элементов, а во втором они отличались от них на 10% в большую и в меньшую сторону. Радиус цилиндра, внутри которого определялись потенциал и волновая функция системы, во всех случаях полагался равным 3,5 Å, что соответствует радиусу экспериментально наблюдаемых тонких углеродных нанотрубок.

Результаты расчетов зонной структуры линейных цепочек, построенных из атомов металлов $[M]_\infty$ элементов четвертого периода, от К до Zn, представлены на рис. 226. Можно видеть, что цепочка из атомов калия является одномерным металлом, так как валентные электроны наполовину заполняют невырожденную 4s-зону $E_1(1)$. Система $[Ca]_\infty$ представляет собой одномерный диэлектрик с полностью заполненной невырожденной 4s-зоной, потолок которой расположен на краю зоны Бриллюэна. Ширина запрещенной зоны равна 0,7 эВ. Щель отвечает непрямому переходу на дважды вырожденную зону $E_2(1)$,

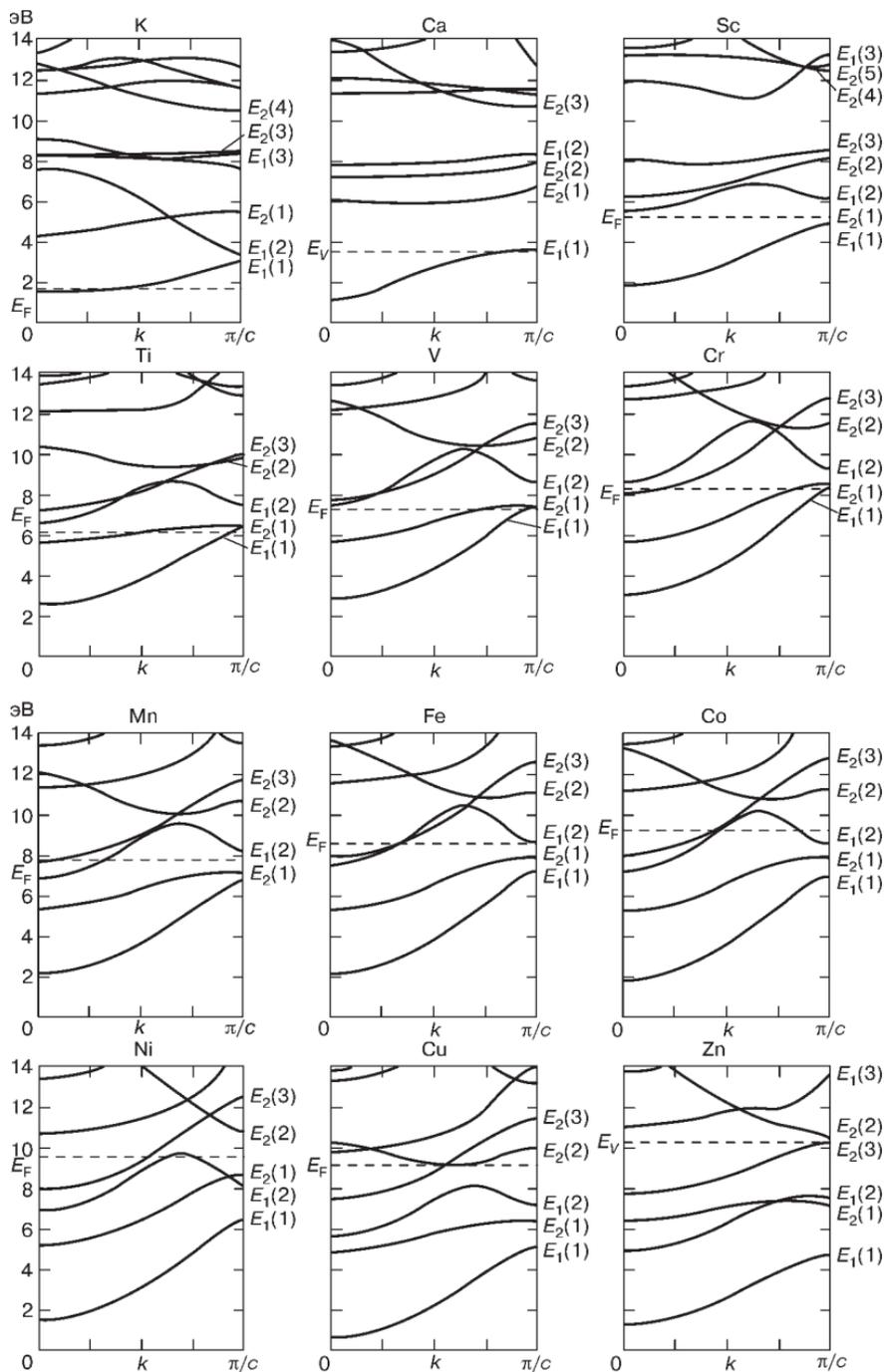


Рис. 226. Зонная структура линейных цепочек, построенных из атомов металлов $[M]_{\infty}$ элементов четвертого периода (от K до Zn) без альтернирования связей металл–металл [299]

образованную преимущественно $4p_x$ - и $4p_y$ -состояниями. Результаты расчетов показывают, что все цепочки из атомов переходных металлов, от Sc до Zn, обладают металлическим типом зонной структуры. В низкоэнергетической области вид дисперсионных кривых всех $3d$ -переходных металлов имеет много общих особенностей.

Во всех случаях в цепочках атомов металлов без альтернирования невырожденные зоны $E_1(1)$ и $E_1(2)$ представляют собой связывающие и разрыхляющие комбинации $4s$ - и $3d(z^2)$ -состояний металла. Во всех переходных металлах зона $E_1(1)$ полностью заполнена электронами. По мере увеличения порядкового номера переходного металла, ширина этой зоны сначала возрастает, а затем убывает. Двукратно вырожденная узкая зона $E_2(1)$, которая располагается между зонами $E_1(1)$ и $E_1(2)$, образована $3d(x^2-y^2)$ - и $3d(xy)$ -функциями; ориентация этих функций свидетельствует о том, что это δ -связывающая зона. В цепочках без альтернирования длин связей от Sc до V уровень Ферми пересекает именно эту зону и, таким образом, проводимость в этих цепочках должна осуществляться с участием состояний δ -типа. Выше расположены двукратно вырожденные зоны $E_2(2)$ и $E_2(3)$, одну из которых можно соотнести с π -состояниями, образованными $3d(xz)$ - и $3d(yz)$ -функциями металла. Происхождение другой зоны (и более высокоэнергетических) не поддается трактовке в рамках метода ЛКАО; ее можно связать с металлическими проводящими состояниями с переносом электронов по межсферной области. Начиная с цепочки [Cr] $_{\infty}$, электроны постепенно заполняют зону $E_2(3)$; зона $E_2(2)$ целиком лежит выше верхнего заполненного уровня во всех металлических цепочках, кроме медной.

Прочность химической связи в цепочках, построенных из $3d$ -металлов, обусловлена связывающим и разрыхляющим характером зон и заполнением их электронами. Во всех случаях связывающая σ -зона $E_1(1)$ полностью заполнена, поэтому ее влияние приводит к одинаковой стабилизации всех систем. В ряду Sc, Ti, V, Cr наблюдается уширение и постепенное заполнение связывающей δ -зоны $E_2(1)$. Чем шире эта зона, т. е. чем сильнее δ -взаимодействия металл–металл, и чем больше заполнение этой зоны электронами, тем прочнее связь между атомами в цепочке. Таким образом, можно предвидеть возрастание устойчивости цепочек в ряду Sc – Cr по отношению к разрыву

связей металл–металл. Начиная с цепочки из атомов Mn, происходит заполнение разрыхляющей σ -зоны $E_1(2)$, что должно приводить к ослаблению химической связи. В цепочках из атомов Ni, Cu и Zn σ -разрыхление полностью компенсирует σ -связывание, и такие цепочки должны быть непрочны, так как они стабилизированы лишь за счет слабых δ -взаимодействий. Заполнение зоны $E_2(3)$, которую мы связываем с переносом электронов преимущественно по межсферной области, не должно приводить к стабилизации цепочек второй половины ряда $3d$ -металлов. Итак, с ростом атомного номера переходного металла стабильность цепочек $[M]_\infty$ должна возрастать к середине периода, а затем убывать.

Максимальные плотности состояний на уровне Ферми наблюдаются у цепочек Sc и Zn, что связано с наличием узких частично заполненных зон, $E_2(1)$ у Sc и $E_2(3)$ у Zn, пересекающих уровень Ферми, что может привести к высокой проводимости таких нанопроводов.

При введении альтернирования цепочки из атомов переходных металлов сохраняют металлический характер проводимости, $[K_2]_\infty$ и $[Ca_2]_\infty$ становятся полупроводниками с шириной запрещенной зоны около 0,1 и 1,6 эВ с переходом, соответственно, на краю и в центре зоны Бриллюэна. Цепочка из атомов Sc с введением альтернирования длин связей сохраняет максимальную плотность состояний на уровне Ферми.

Для интеркалированных систем размер внутренней полости фактически определяет радиус потенциального цилиндра. Например, уменьшение размера внутренней полости в углеродной нанотрубке можно приближенно моделировать уменьшением радиуса a . Для оценки влияния радиуса цилиндрической области на характер электронной структуры металлических цепочек дополнительно к первоначальному расчету с $a = 3,5 \text{ \AA}$ были проведены расчеты $[Mn]_\infty$ с радиусами $a = 2,38 \text{ \AA}$, $a = 1,59 \text{ \AA}$ и $1,30 \text{ \AA}$. Последнее значение соответствует металлическому радиусу Mn, т. е. касанию МТ-сфер и потенциального цилиндра. Уменьшение радиуса сопровождается смещением ветвей зонной структуры вверх по оси энергии, а также изменением их относительного положения и ширин. Соответственно изменению положения и формы дисперсионных кривых варьируется и полная плотность состояний, но во всех случаях цепочки $[Mn]_\infty$ характеризуются металлическим типом зонной структуры и пиком полной плотности состояний на уровне Ферми. Уменьше-

ние объема межсферной области при уменьшении радиуса a приводит к уменьшению вклада межсферной плотности в полную плотность состояний.

2.6.2.2.3. Углеродные нанотрубки с 3d-металлами

Обсудим теперь результаты расчетов электронной структуры нанотрубок состава $[M@C_{20}]_{\infty}$, легированных атомами переходных металлов M и имеющих углеродную оболочку типа (5, 5) [277–279, 300].

На рис. 227 представлена зонная структура нанотрубки с самым легким из переходных металлов — скандием. Сопоставление этой зонной структуры с данными для чисто углеродной трубки (5, 5) свидетельствует о том, что невырожденные зоны $E_1(1)–E_1(8)$ и дважды вырожденные зоны $E_2(1)–E_2(16)$, в основном, аналогичны зонам чисто углеродной системы. Наличие металла оказывает влияние, однако, и на эту область спектра. Зоны $E_1(9)$, $E_1(10)$, $E_2(17)$ и $E_2(18)$ аналогичны рассмотренным в предыдущем разделе зонам чисто металлических цепочек. Конечно, возможно лишь приближенное разделение зон трубки $[Sc@C_{20}]_{\infty}$ на металлические и углеродные; металлические и углеродные состояния смешиваются. Однако зона $E_1(9)$ соответствует связывающим σ -состояниям, $E_1(10)$ — разрыхляющим σ -состояниям, зоны $E_2(17)$ и $E_2(18)$ аналогичны $d(\delta)$ - и $d(\pi)$ -состояниям атомной цепочки.

В углеродной нанотрубке (5, 5) уровень Ферми пересекает π -зоны углерода, чем и объясняется металлический характер проводимости такой системы. В легированной трубке $[Sc@C_{20}]_{\infty}$ уровень Ферми пересекают не только углеродная зона $E_2(16)$, но и частично заполненные металлические, σ -связывающая $E_1(9)$ - и $d(\delta)$ - $E_2(17)$ -зоны.

По мере возрастания числа электронов в переходном металле, как видно из рис. 227–229, имеет место смещение уровня Ферми в высокоэнергетическую область и постепенное заполнение остальных металлических зон. Наиболее значительное изменение зонной структуры в ряду соединений $[M@C_{20}]_{\infty}$ при варьировании металла наблюдается в области, отстоящей от уровня Ферми на несколько эВ. Относительное положение и вид двенадцати нижних дисперсионных кривых $E_1(1)–E_1(4)$ и $E_2(1)–E_2(8)$ практически неизменен. Особенности более высокоэнергетических дисперсионных кривых и их заполнение электро-

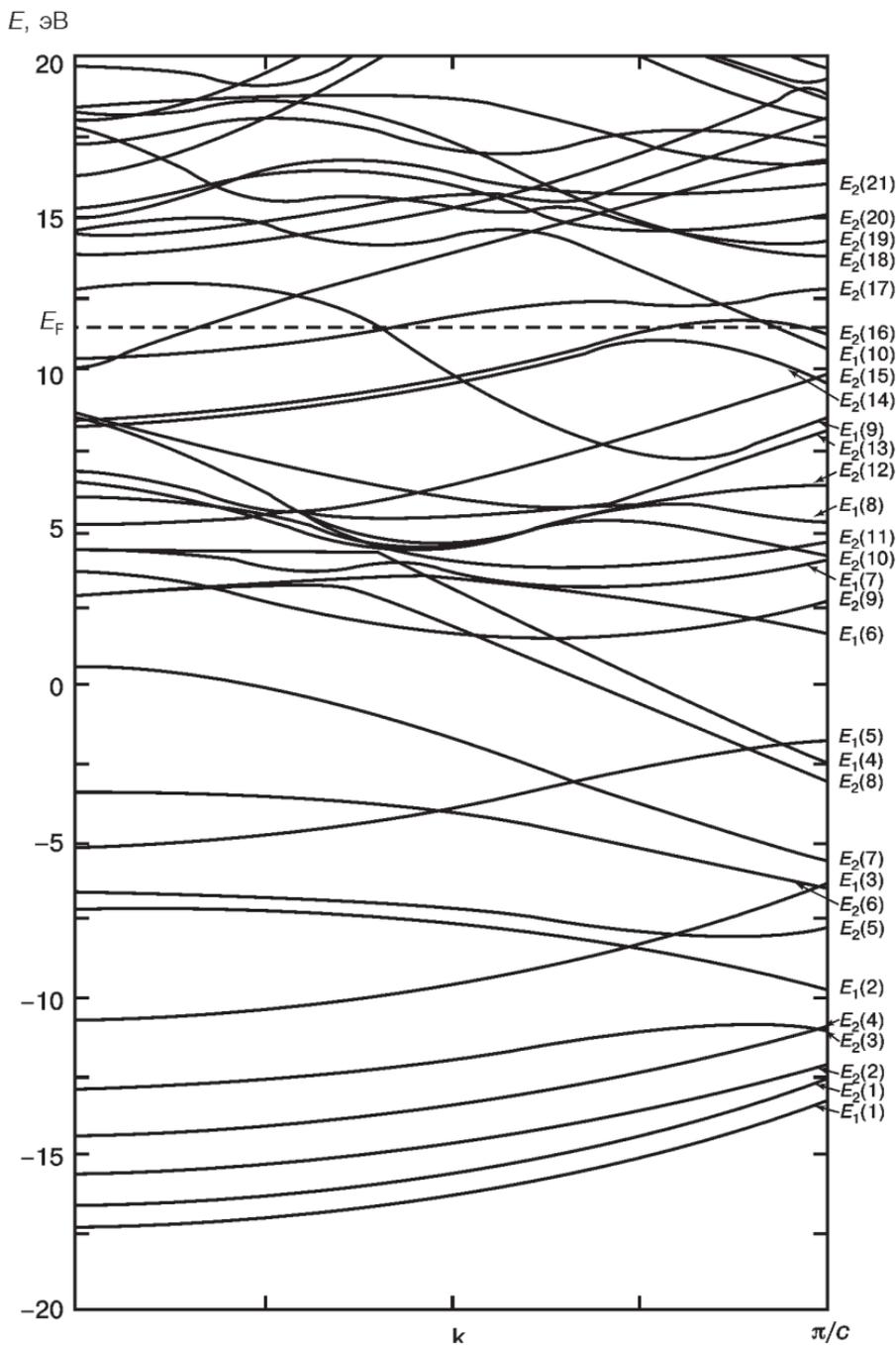


Рис. 227. Зонная структура нанотрубки $[\text{Sc}@C_{20}]_{\infty}$ $[300]$

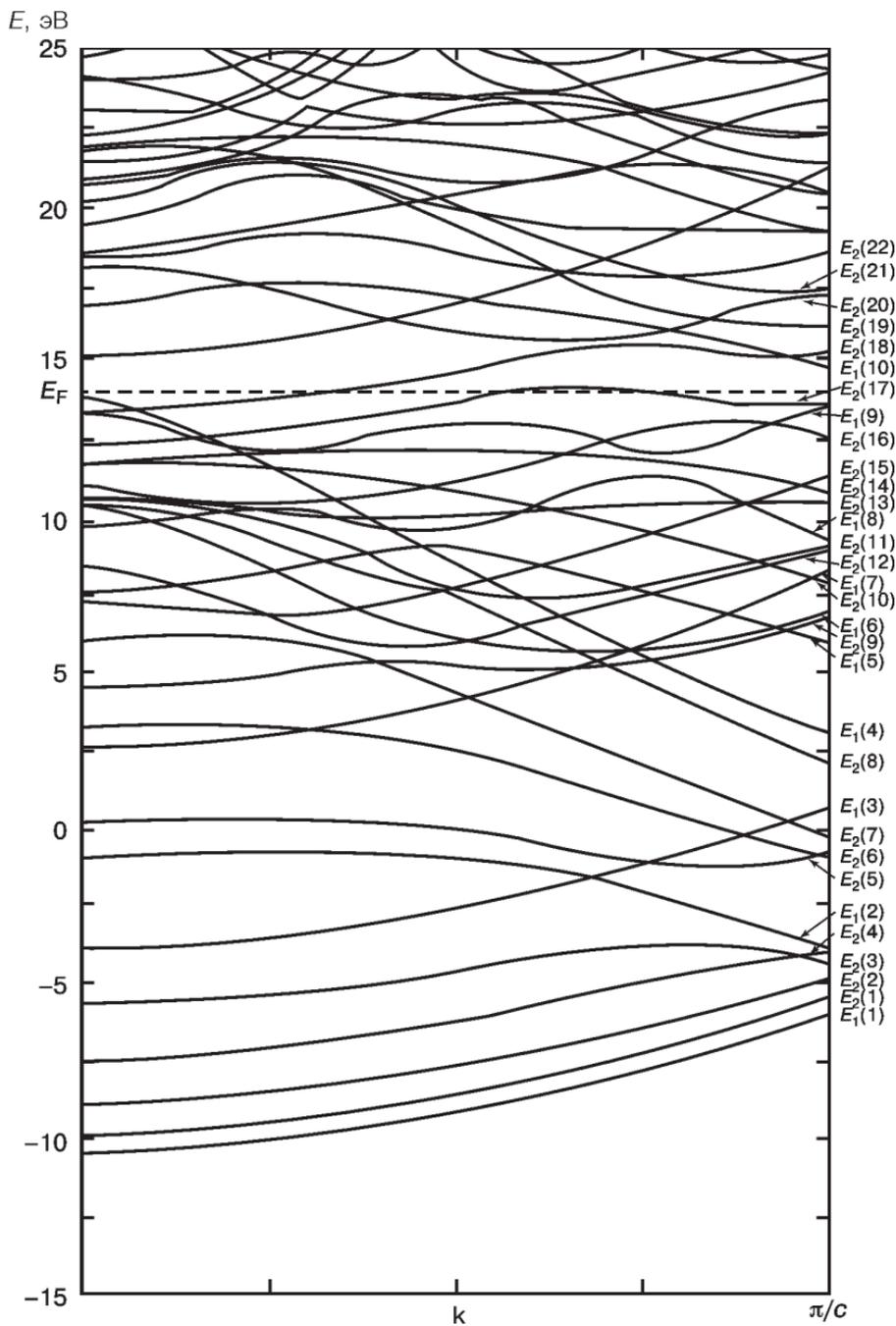


Рис. 228. Зонная структура нанотрубки $[\text{Mn}@C_{20}]_{\infty} [300]$

нами чувствительны к природе металла, хотя и в этом случае зависимости зонной структуры от металла приближенно отвечают модели жестких зон. Например, сопоставление зонных структур $[\text{Mn}@C_{20}]_{\infty}$ и $[\text{Fe}@C_{20}]_{\infty}$ показывает, что переход от первого соединения ко второму сопровождается смещением уровня Ферми в высокоэнергетическую область; при этом частично заполненная в $[\text{Mn}@C_{20}]_{\infty}$ зона $E_2(17)$ становится полностью заполненной в $[\text{Fe}@C_{20}]_{\infty}$ и возрастает заполнение зоны $E_2(18)$.

Возможно, еще более наглядно, чем зонная структура, зависимости электронной структуры нанопроводов $[\text{M}@C_{20}]_{\infty}$ от состава иллюстрируются кривыми полных и парциальных плотностей состояний. Из них непосредственно видно, что электронные состояния, расположенные на расстоянии до 10 эВ относительно дна валентной зоны, от природы металла не зависят: они соответствуют практически невозмущенным $2s$ -состояниям углерода. Сравнительно слабое влияние оказывает металл на глубокие p_{σ} -состояния углерода, а наиболее чувствительна к природе металла область, непосредственно прилегающая к уровню Ферми, где осуществляется смешение $p_{\pi}(C)$ -состояний углерода с $4s$ - и $3d$ -состояниями металла.

В чисто углеродной трубке (5, 5) уровень Ферми расположен в области провала на кривой p_{π} -плотности состояний. В результате для чисто углеродной трубки плотность состояний на уровне Ферми оказывается хотя и не нулевой, но сравнительно небольшой. Из рассчитанных плотностей состояний можно видеть, что внедрение металла заполняет соответствующий провал валентными состояниями интеркаланта (рис. 229). В результате, только в интеркалированной железом системе уровень Ферми, по данным наших расчетов, оказался в точке минимума полной плотности состояний, а в случаях $([\text{Ti}@C_{20}]_{\infty}, [\text{V}@C_{20}]_{\infty}, [\text{Cr}@C_{20}]_{\infty}, [\text{Mn}@C_{20}]_{\infty})$ — на пике плотности электронных состояний.

Конечно, не учтенные здесь факторы, такие как возможное альтернирование сетки углеродных связей или металлической цепочки, возможная несоразмерность металлической и углеродной подсистем или нарушение регулярности расположения цепочки внутри углеродной трубки могут возмутить зонную структуру и каким-то образом повлиять на кривые плотности состояний, однако это едва ли изменит вывод о значительной гибридизации состояний углерода и металлических состояний в области уровня Ферми.

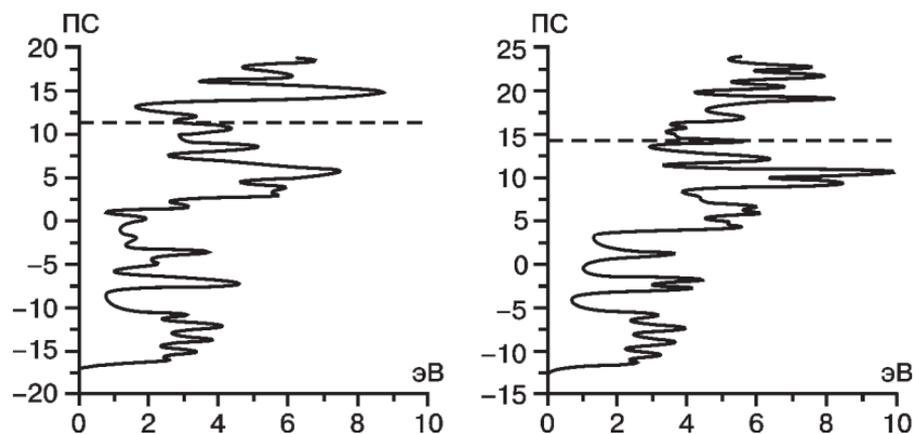


Рис. 229. Полная плотность состояний (ПС) $[\text{Sc}@C_{20}]_{\infty}$ и $[\text{Cu}@C_{20}]_{\infty}$ — слева и справа соответственно [279]

2.6.3. Гетероатомные аналоги углеродных нанотрубок

2.6.3.1. Боразотные нанотрубки

Успехи в области синтеза и изучения углеродных нанотрубок стимулировали поиск их неуглеродных аналогов. Первым исходным материалом для создания неуглеродных нанотрубок, на который было обращено внимание, был изоэлектронный и изоструктурный аналог графита — нитрид бора [301–320].

Нанотрубки из нитрида бора удалось получить лазерной эрозией гексагонального BN, дуговым разрядом между электродами из HfV_2 в атмосфере азота, химическим осаждением из пара. Однако еще до синтеза боразотных нанотрубок методом Хюккеля с параметризацией, основанной на зонной структуре гексагонального BN, были проведены первые расчеты их электронных свойств [320]. Было предсказано, что, в отличие от углеродных нанотрубок, которые, в зависимости от их структуры, могут обладать полупроводниковыми, полуметаллическими или металлическими свойствами, все боразотные нанотрубки должны быть широкозонными полупроводниками. Это обусловлено полярностью химической связи B–N и, соответственно, влиянием антисимметричной компоненты электронного потенциала на зонную структуру соединения. Большая однородность электронных свойств боразотных нанотрубок может быть полезна с точки зрения их возможных применений в наноэлектро-

нике, так как может облегчить получение нанопроводов с надежно воспроизводимыми характеристиками.

2.6.3.1.1. Идеальные BN-нанотрубки и влияние дефектов упаковки

В МТ-приближении результаты расчетов зависят от одного параметра — толщины цилиндрического слоя δ . В данном случае значение $\delta = 2,4 \text{ \AA}$ найдено из условия, чтобы ширина запрещенной зоны E_g идеальных боразотных нанотрубок достаточно большого радиуса приближалась к значению $E_g = 4,5 \text{ эВ}$ для слоя гексагонального нитрида бора.

Обсудим в качестве типичных примеров зонные структуры (рис. 230) идеальных нанотрубок типа «кресло» (5, 5) и типа «зигзаг» (9, 0), имеющих практически одинаковые диаметры — 6,6 и 6,8 \AA [321]. В обеих нанотрубках в области дна валентной зоны расположена полоса гибридизованных $s(\text{B})$ - и $s(\text{N})$ -состояний с шириной около 5 эВ. Она отделена щелью величиной около 5 эВ от sp_σ -полосы, в которой вклад s -состояний убывает с ростом энергии. Выше расположена полоса преимущественно p_σ -состояний, высокоэнергетическая часть которой пересекается с низкоэнергетическими состояниями π -зоны.

В нанотрубках типа «кресло» потолок валентной зоны расположен вблизи точки $k = (2/3)\pi/c$. Минимумы зон проводимости $E_c(\Gamma)$ и $E_c(X)$ расположены в точках Γ - и X -зон Бриллюэна, а их энергии практически совпадают. По данным метода ЛПЦВ BN-нанотрубка (5, 5) — диэлектрик с непрямой щелью 3,1 эВ.

Во всех нанотрубках типа «зигзаг» дно зоны проводимости и потолок валентной зоны находятся в точке Γ , так что минимальная щель в этих нанотрубках прямая. Например, нанотрубка BN (10, 0) конфигурации «зигзаг», подобно углеродной, обладает зонной структурой полупроводникового типа, но ширина запрещенной зоны при переходе от углеродной к боразотной системе возрастает на порядок. Плотности электронных состояний нанотрубок BN (10, 0) и BN (5, 5), в целом, выглядят аналогично.

Итак, слабая зависимость ширины запрещенной зоны от строения боразотных нанотрубок и большие величины оптической щели делают их применение в наноэлектронных устройствах в некоторых случаях более предпочтительным по сравнению с углеродными нанотрубками. Например, благодаря большой ширине запрещенной зоны молекулярные транзисторы на боразотных нанотрубках смогут работать при более высоких температурах. Наконец, боразотные нанотрубки устойчивы

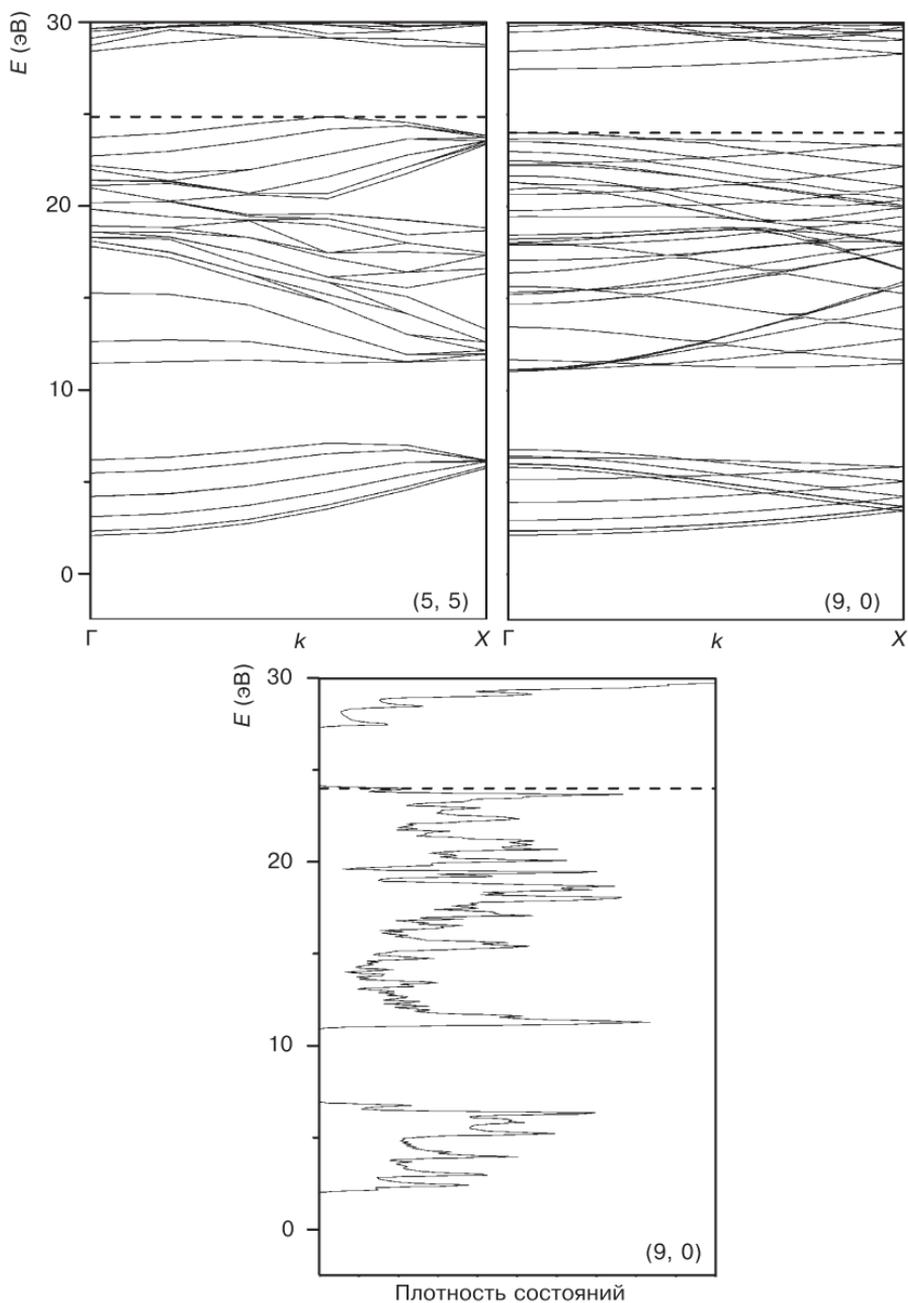


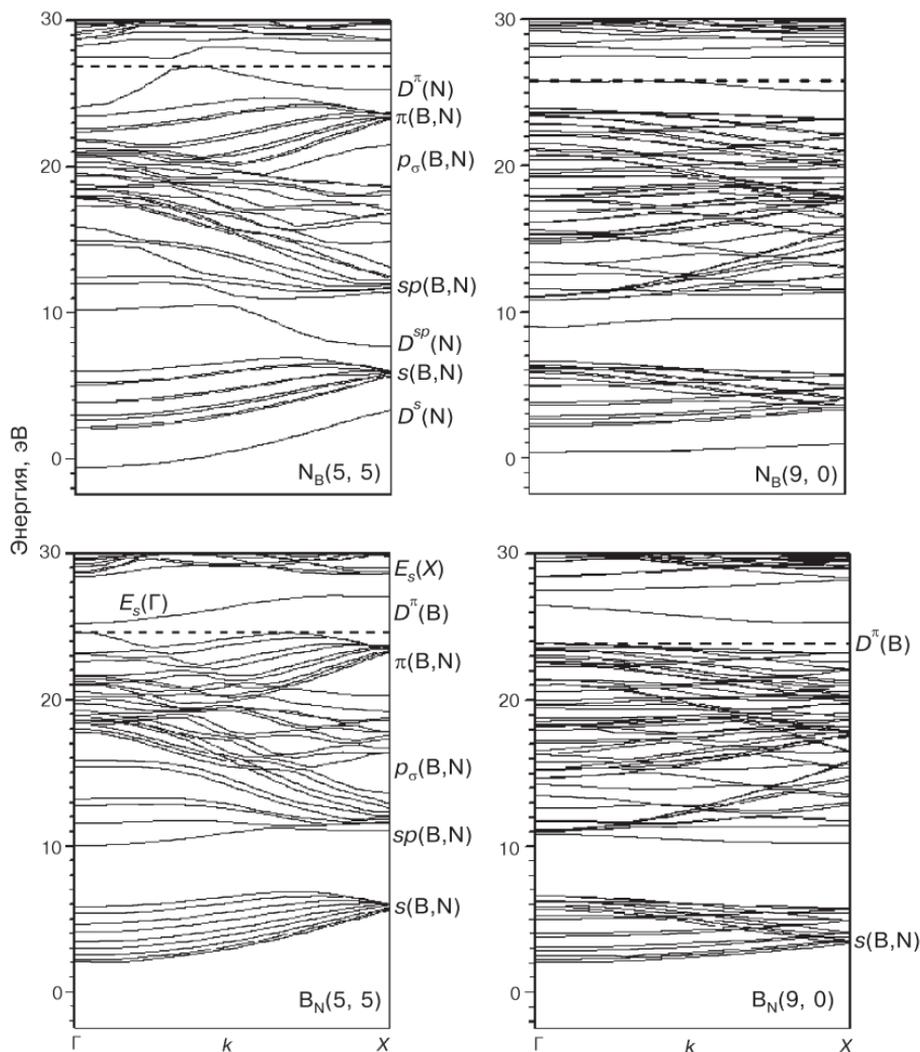
Рис. 230. Зонные структуры BN-нанотрубок (5, 5) и (9, 0) [321]

к действию окислителей, даже при высоких температурах, что также расширяет потенциальную область их применения. Однако все это справедливо для идеальных нанотрубок — наличие дефектов упаковки может существенно изменить их физические свойства, ограничивая, но в некоторых случаях и расширяя возможности их применения. Собственные примеси замещения, отвечающие присутствию атома бора в позиции азота V_N или, наоборот, азота в позиции бора N_B являются простейшими и наиболее важными дефектами, которые легко образуются в процессе синтеза нанотрубок.

Обсудим теперь влияние таких дефектов на электронное строение боразотных нанотрубок (5, 5) и (9, 0). Будем рассматривать нанотрубки с протяженными дефектами замещения атома бора на атом азота и наоборот, содержащие один дефект в расчете на одну, две и три элементарные ячейки, что отвечает концентрации примеси от 5 до 1,5%. Покажем, что присутствие таких дефектов оказывает существенное влияние на зонную структуру VN-нанотрубок [321].

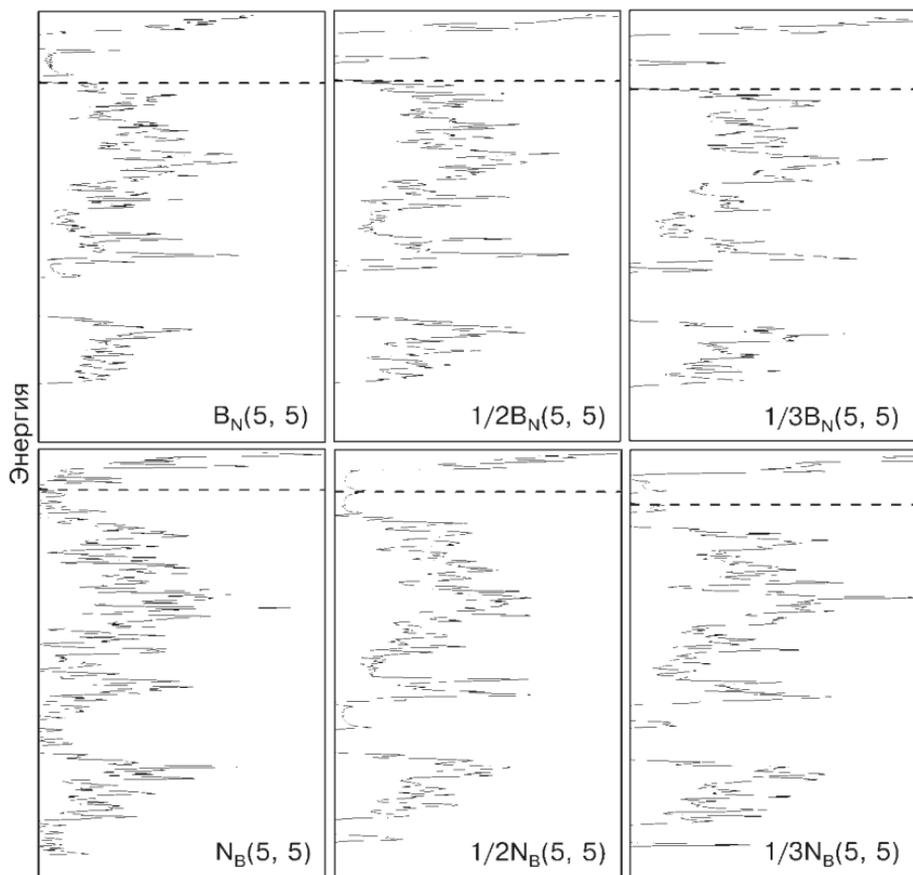
На рис. 231 изображены зонные структуры и плотности состояний нанотрубок (5, 5) и (9, 0) с собственными примесями замещения V_N и N_B . Можно видеть, что для боразотных нанотрубок обоих типов частичное замещение азота на бор (V_N) или бора на азот (N_B) оказывает существенное влияние на зонную структуру и плотность состояний. Основной чертой зонной структуры нанотрубок с такими дефектами является появление новой полосы — зоны дефектов $D^r(B, N)$ — в области запрещенной зоны идеальной нанотрубки.

В нанотрубке (5, 5) с одним дефектом в расчете на одну элементарную ячейку зона дефектов $D^r(B, N)$ расположена в интервале 25,2–27,05 эВ при замещении азота на бор и в интервале 24,1–26,9 эВ при замещении бора на азот. При избытке бора зона дефектов $D^r(B)$ полностью не заполнена и образует дно зоны проводимости, а при избытке азота зона $D^r(N)$ полностью заполнена и образует потолок валентной зоны. В результате образования таких дефектов боразотная нанотрубка превращается из широкозонного материала в узкозонный полупроводник. В случае дефекта V_N минимум зоны проводимости располагается в точке Γ при 25,2 эВ, а валентная зона имеет два максимума с почти одинаковой энергией 24,5 и 24,6 эВ в точках Γ и вблизи $k = (2/3)\pi/c$, так что энергии прямого и непрямого переходов практически совпадают и равны 0,7 эВ и 0,6 эВ соответственно.



a

Рис. 231. Зонные структуры нанотрубок (5, 5) и (9, 0) с одной примесью замещения в расчете на элементарную ячейку (а) и плотности состояний нанотрубок с одной примесью на одну, две и три ячейки (б) [321]



б

Рис. 231. (окончание)

При наличии дефекта N_B потолок валентной зоны расположен при $k < 0,5\pi/c$, а дно зоны проводимости имеет два минимума — в точке Γ и вблизи $k = (1/3)\pi/c$, а минимальная щель составляет 0,5 эВ.

В нанотрубке (9, 0) с одним дефектом в расчете на одну элементарную ячейку ширина зоны дефектов $D^r(B, N)$ вдвое меньше, чем в нанотрубке (5, 5). Это отражает примерно двукратное различие концентрации дефектов в нанотрубках (9, 0) с 36 атомами и (5, 5) с 20 атомами в элементарной ячейке. Минимум

зоны дефектов $D^{\pi}(\text{B})$ в системе $\text{V}_N(9, 0)$ расположен на краю зоны Бриллюэна при 25,25 эВ и образует дно зоны проводимости, а ее максимум находится в центре зоны Бриллюэна и отвечает энергии 26,5 эВ. Минимальная оптическая щель отвечает непрямоу $E_{\nu}(\Gamma) - D^{\pi}(\text{B})$ -переходу из центра на край зоны Бриллюэна с энергией всего 1,4 эВ против щели 3,6 эВ в идеальной нанотрубке. Для системы $\text{N}_B(9, 0)$ заполненная зона дефектов $D^{\pi}(\text{N})$ характеризуется пологим максимумом вблизи $k = (1/3)\pi/c$ при 25,8 эВ и минимумом при 25,1 эВ, а минимальная оптическая щель практически такая же — 1,6 эВ.

Можно заметить, что понижение симметрии нанотрубок вследствие появления дефектов приводит к расщеплению всех дважды вырожденных зон и уширению плотностей состояний. При избытке азота происходит более существенное изменение структуры валентной зоны нанотрубок. Во-первых, более чем на 2 эВ возрастает ширина валентных s -состояний из-за отщепления одной $D^s(\text{N})$ -ветви и, во-вторых, заполняется щель между s - и sp -зонами вследствие отщепления $D^{sp}(\text{N})$ -полосы. При избытке бора щель между s - и sp -зонами уменьшается всего на 2 эВ, а ширина s -полосы почти не меняется.

Из зависимостей плотности состояний от содержания дефектов (рис. 231, б) хорошо видно, что понижение концентрации дефектов в нанотрубках обоих типов приводит к быстрому уменьшению ширины $D^{\pi}(\text{B}, \text{N})$ -зон, расположенных в щели идеальных нанотрубок. Центр этих зон практически не смещается. При самых низких рассчитанных концентрациях $D^{\pi}(\text{B}, \text{N})$ -зоны вырождаются практически в дискретные уровни, борозотные нанотрубки с собственными дефектами оказываются полупроводниками с шириной запрещенной зоны от 1 до 2 эВ в зависимости от структуры нанотрубки и природы примесного атома.

Аналогичное сужение и уплощение зон при понижении концентрации дефектов наблюдается и для $D^s(\text{N})$ и $D^{sp}(\text{N})$ -ветвей валентной зоны нанотрубок с избытком атомов азота. Отмеченные эффекты могут быть зафиксированы экспериментально, например, методами оптической и фотоэлектронной спектроскопии.

Таким образом, основываясь на приведенных квантовомеханических расчетах, можно сделать вывод о том, что присутствие собственных примесей замещения оказывает существенное влияние на зонную структуру BN -нанотрубок, которое должно учитываться при конструировании наноэлектронных устройств на этих нанотрубках.

2.6.3.1.2. Влияние изоэлектронных примесей на электронное строение BN-нанотрубок

Конечно, возможности модификации строения и физических свойств бор-азотных нанотрубок собственными дефектами не ограничиваются. В них можно целенаправленно вводить примеси, изменяя химический состав и, как следствие, электронные свойства нанотрубок. Для обсуждения влияния примесных атомов III и V периодов на электронное строение бор-азотных нанотрубок рассмотрим в качестве примера нанотрубки (5, 5) с протяженными дефектами замещения атома азота на атомы фосфора, мышьяка, сурьмы и замещения атома бора на атомы алюминия, галлия, индия. При этом нанотрубки будут содержать один примесный атом в расчете на одну, две или три элементарных ячеек.

Замещение одного атома азота на фосфор приводит к существенным изменениям в зонной диаграмме и плотности состояний: запрещенная зона чистой нанотрубки составляет 3,5 эВ, а нанотрубки, легированной фосфором, 2,8 эВ (рис. 232 и 233). В высокоэнергетической области от $s(\text{B}, \text{N})$ -полосы валентной зоны отщепляется полоса $s(\text{P})$ -уровней. Она образует отдельный пик на плотности состояний, отстоящий от $s(\text{B}, \text{N})$ -полосы на 1,3 эВ. При этом изменяется вид верхней дисперсионной кривой валентной зоны, приводя к смещению в высокоэнергетическую область состояний, расположенных вблизи границы X зоны Бриллюэна, и образованию $\pi(\text{P})$ -пика на плотности состояний, который в легированной системе образует потолок валентной зоны. В низкоэнергетической области зоны проводимости появляется полоса дефектов $\pi^*(\text{P})$.

Влияние более тяжелого примесного атома As на электронную структуру нанотрубки BN (5, 5) качественно такое же, как в случае фосфора. Основные отличия состоят в следующем: пик плотности $s(\text{As})$ -состояний примеси расположен ближе к $s(\text{B}, \text{N})$ -зоне, ширина верхней заполненной π -зоны составляет 2,0 эВ, что вдвое больше, чем в легированной фосфором нанотрубке. Ширина запрещенной зоны для этой структуры еще меньше, чем в легированной фосфором нанотрубке — 2,3 эВ в случае одного примесного атома в каждой ячейке, но заметно возрастает при уменьшении концентрации примеси (рис. 234).

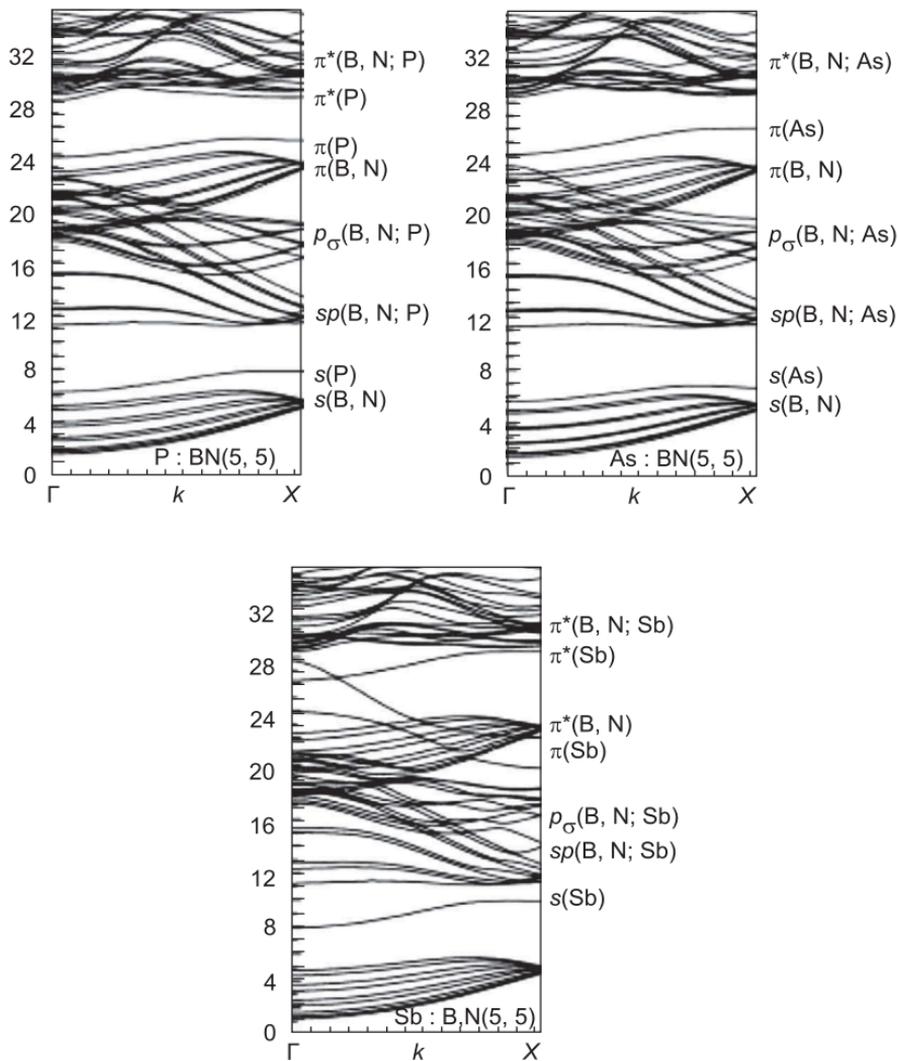


Рис. 232. Зонная структура нанотрубок BN (5, 5), содержащих один примесный атом P, As или Sb в расчете на одну элементарную ячейку [332]

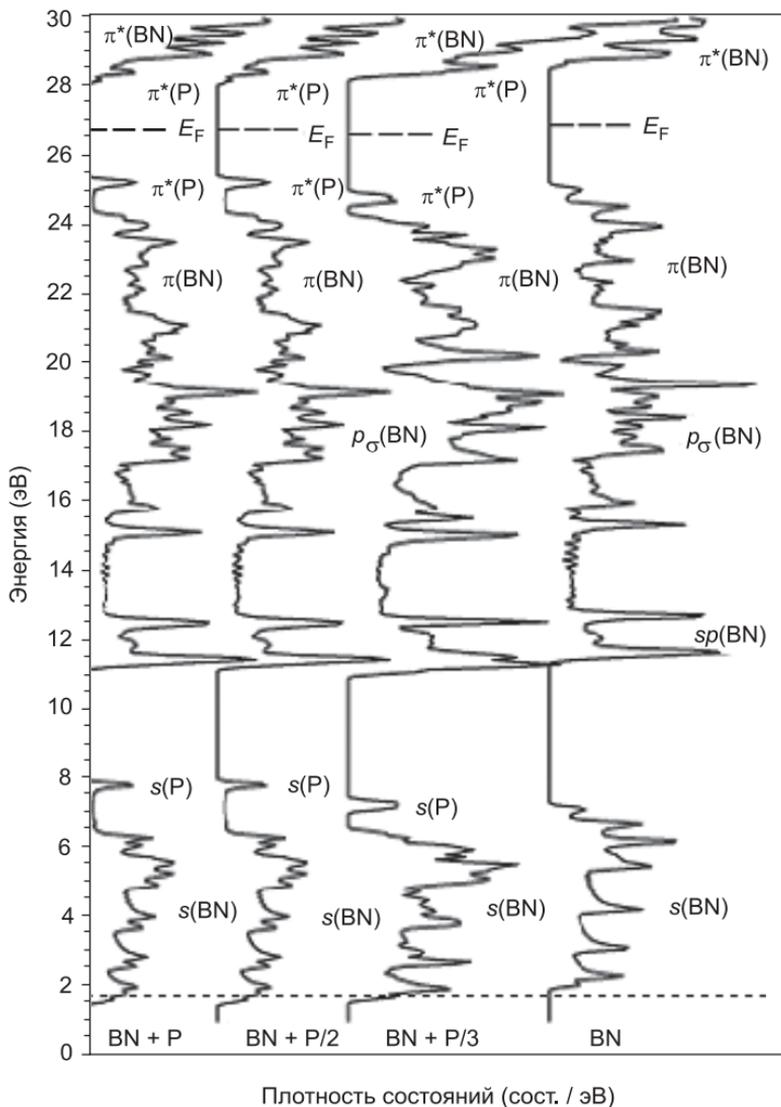


Рис. 233. Зависимость плотности состояний легированной фосфором нанотрубки BN (5, 5) от концентрации изоэлектронной примеси (BN + P — один атом P в расчете на элементарную ячейку, BN + P/2 — один атом P в расчете на две элементарные ячейки, BN + P/3 — на три элементарные ячейки, BN — плотности состояний чистой нанотрубки) [322]

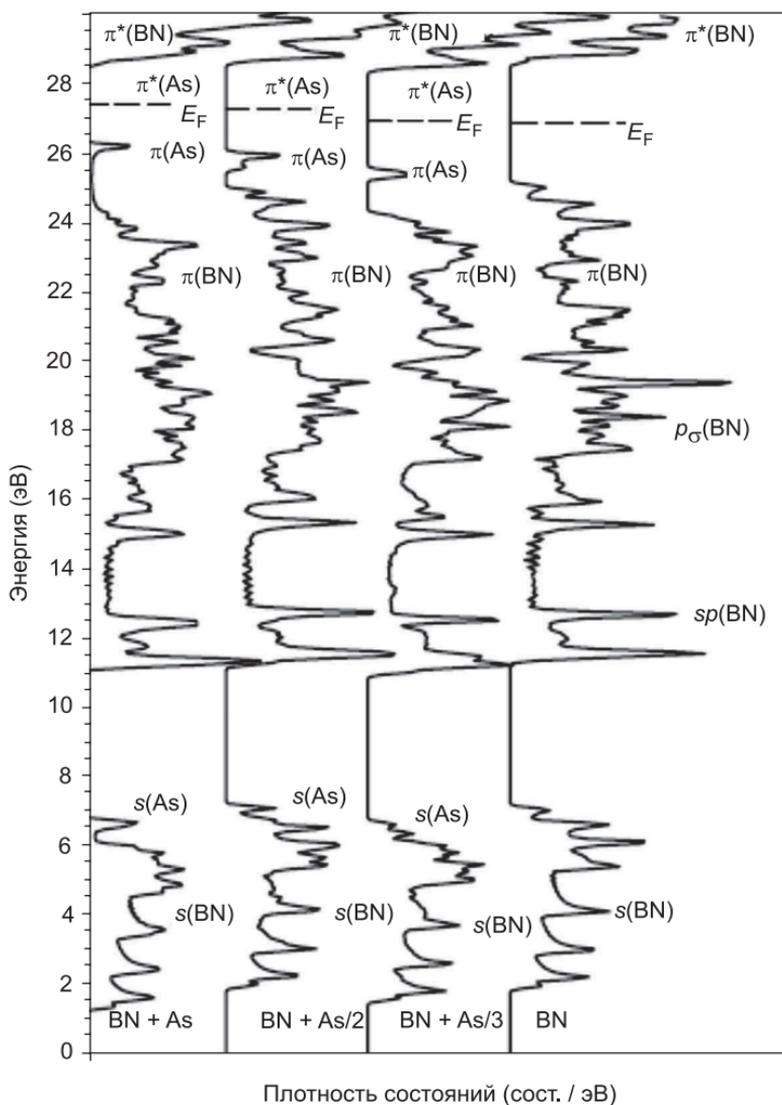


Рис. 234. Зависимость плотности состояний легированной мышьяком нанотрубки BN (5, 5) от концентрации примеси [322, 323]

Если внедрить один атом Sb в каждую элементарную ячейку нанотрубки, щель в запрещенной зоне BN-нанотрубки практически закрывается, хотя и быстро восстанавливается при снижении концентрации примеси (рис. 235).

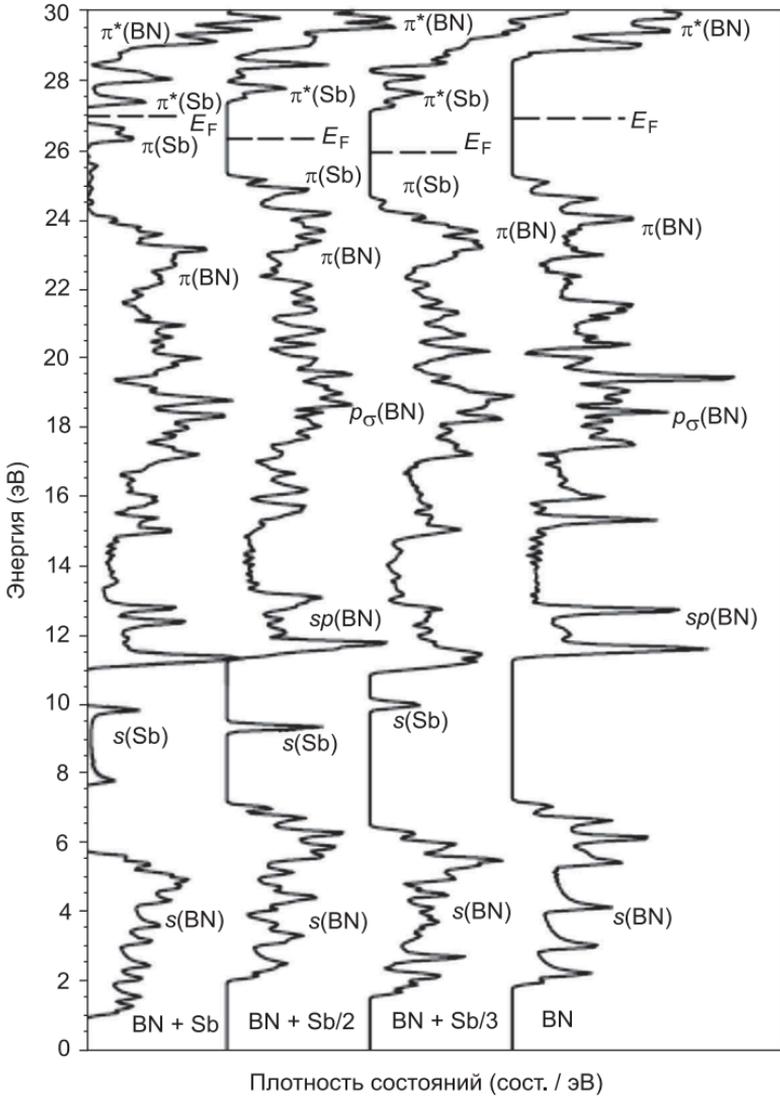


Рис. 235. Зависимость плотности состояний легированной Sb нанотрубки BN (5, 5) от концентрации примеси Sb [322, 323]

Замещение одного атома бора на атом алюминия приводит к металлизации нанотрубки из-за сильного возмущения высокоэнергетических состояний валентной зоны и низкоэнергетических состояний зоны проводимости. Максимум верхней дис-

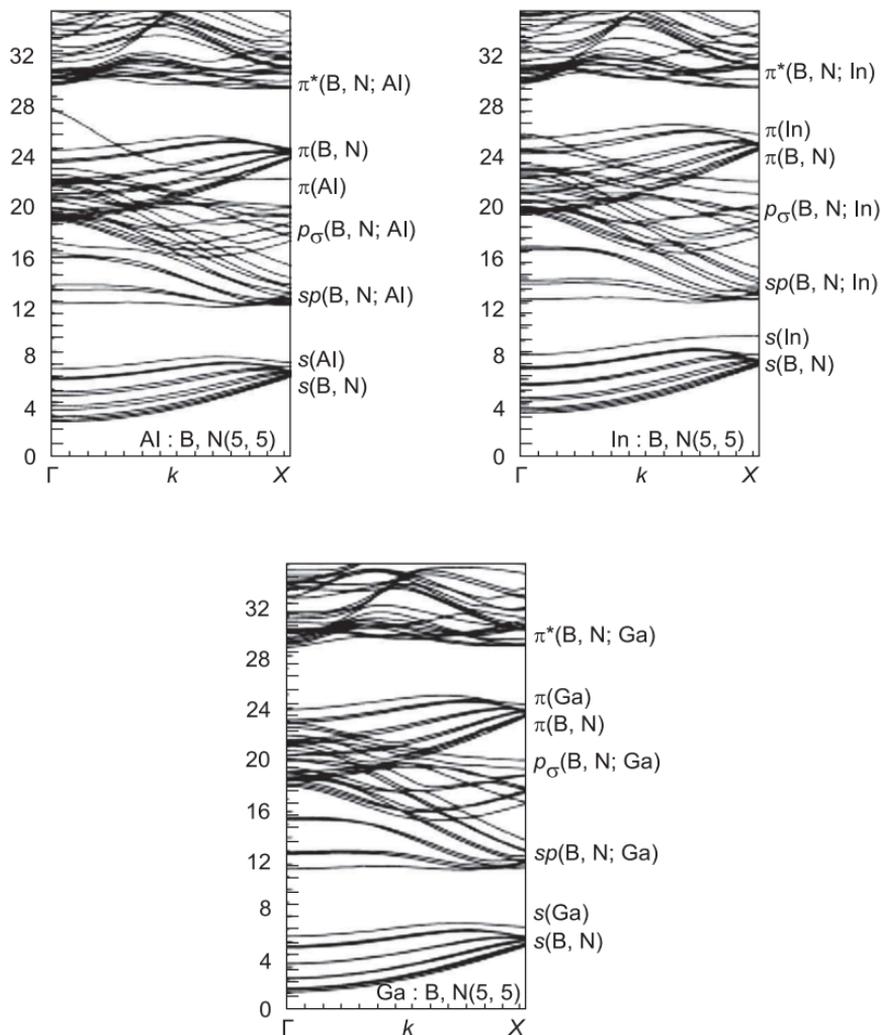


Рис. 236. Зонная структура нанотрубок BN (5, 5), содержащих один примесный атом Al, In или Ga в расчете на элементарную ячейку [322, 323]

персионной кривой валентной зоны, образованной $\pi(Al)$ -полосой, расположен в точке Γ зоны Бриллюэна. В нанотрубке с одним атомом Al в расчете на две ячейки образуется запрещен-

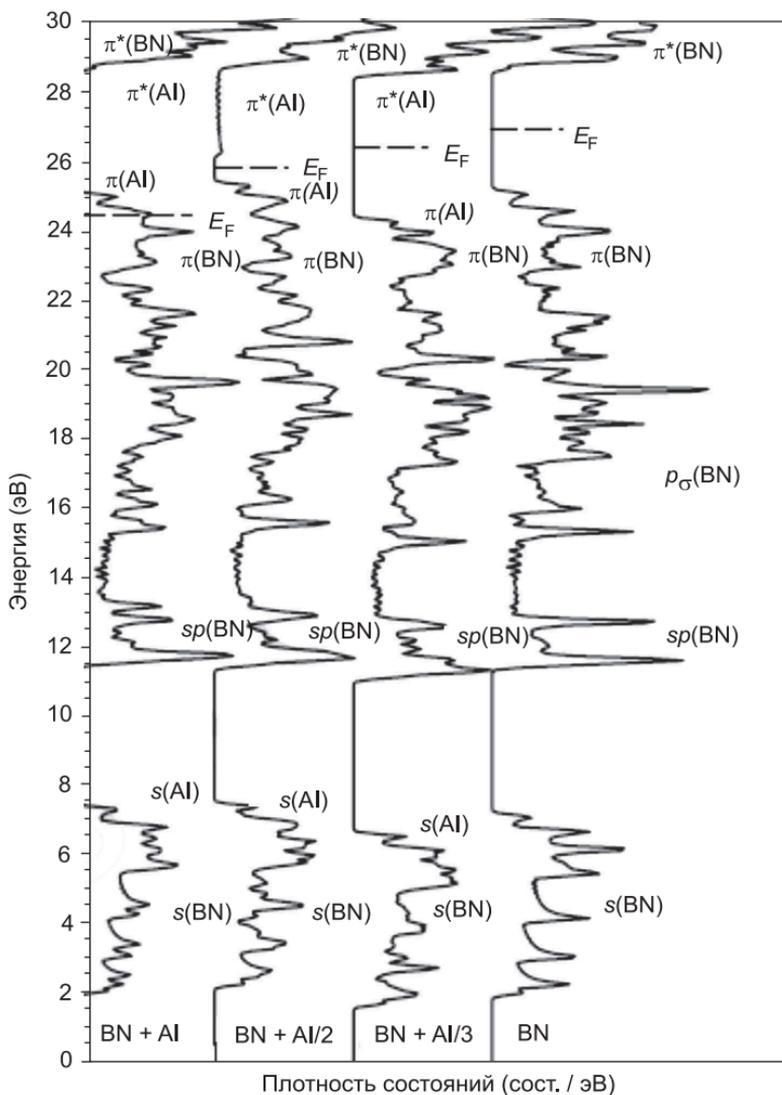


Рис. 237. Зависимость плотности состояний легированной Al нанотрубки BN (5, 5) от концентрации примеси [322, 323]

ная зона шириной около 1 эВ, а при одном атоме Al на три ячейки ширина запрещенной зоны практически такая же, как в чистой нанотрубке (рис. 236 и 237).

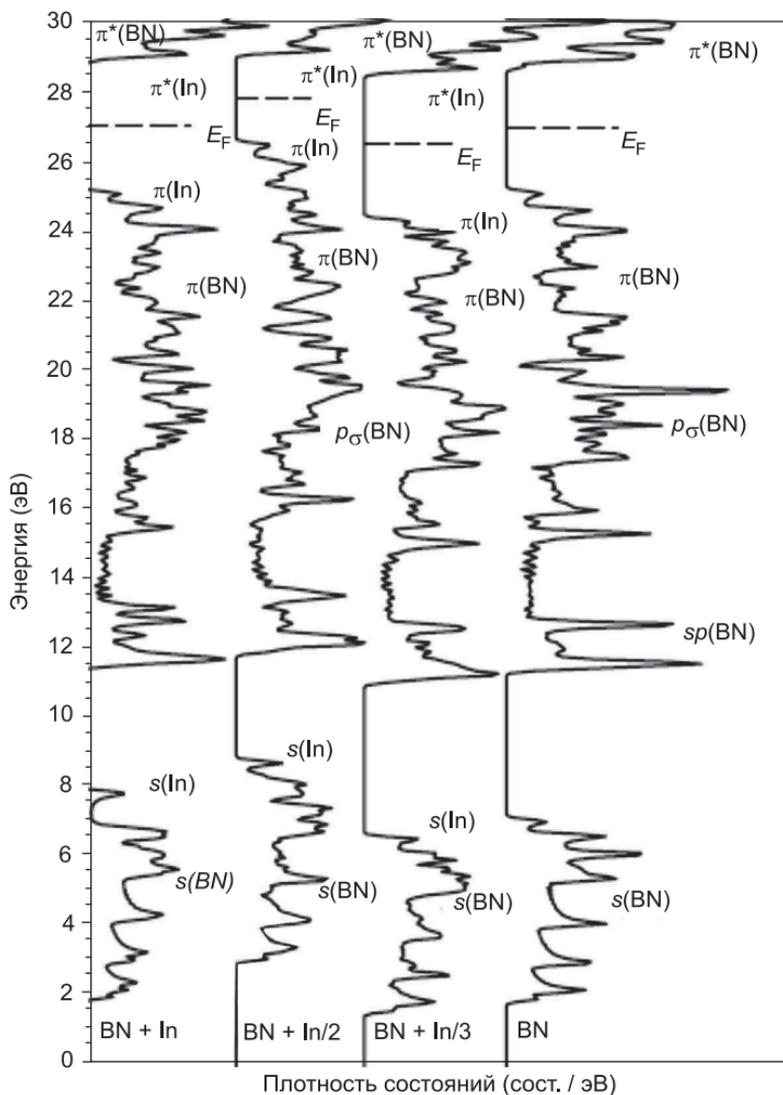


Рис. 238. Зависимость плотности состояний легированной In нанотрубки BN (5, 5) от концентрации примеси [322, 323]

Замещение одного атома бора на индий приводит к более слабому возмущению зонной структуры BN-нанотрубки по сравнению с алюминием (рис. 238). Здесь максимум верхней дисперсионной кривой валентной зоны, образованной $\pi(In)$ -полосой, расположен вблизи точки $k = (2/3)\pi/c$ зоны Бриллюэна, а ширина запрещенной зоны составляет 2,9 эВ. Зависимость

плотности состояний вблизи запрещенной зоны от концентрации примеси носит немонотонный характер: ширина запрещенной зоны нанотрубки с одними примесными атомами в расчете на две ячейки меньше, чем у нанотрубок с одной примесью на каждую ячейку или на три ячейки. Влияние примесного атома Ga качественно такое же, как и атома In (рис. 239).

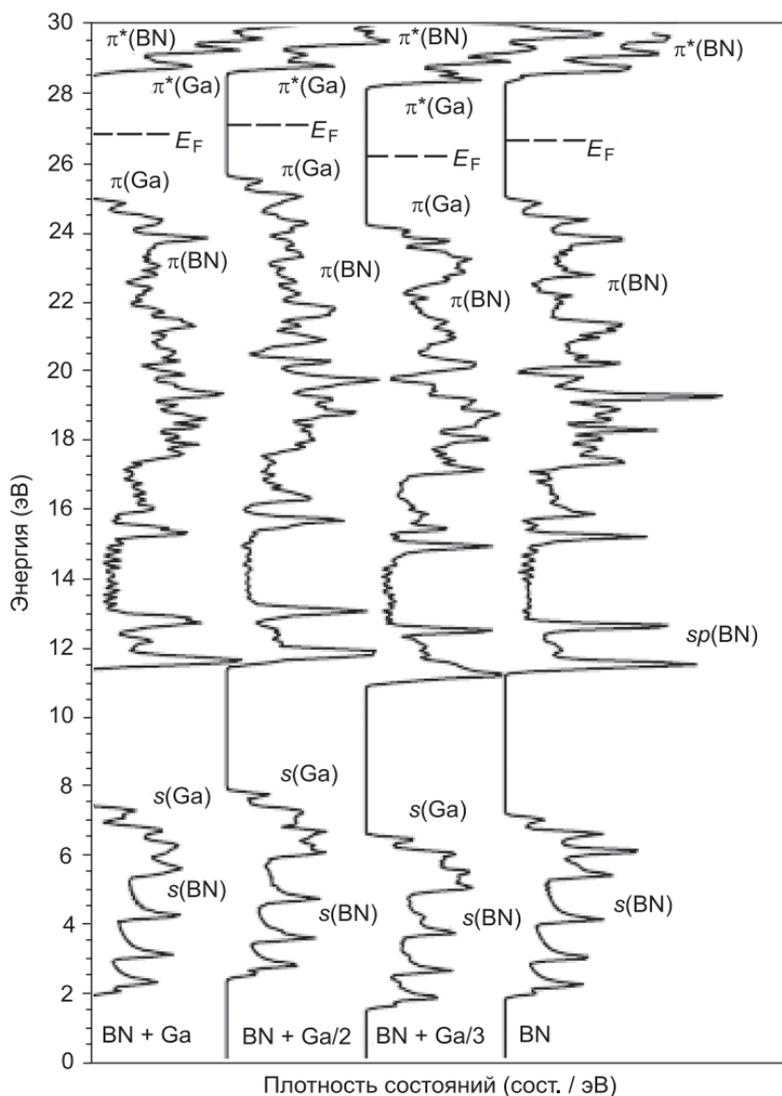


Рис. 239. Зависимость плотности состояний легированной Ga нанотрубки BN (5, 5) от концентрации примеси [322, 323]

2.6.3.1.3. Нанотрубки на основе карбида кремния

В последние годы значительные усилия исследователей направлены на получение нанотрубок из карбида кремния (SiC). Противоречивость сведений о возможности их получения (например, в ряде работ [324–326] сообщается о получении нанотрубок SiC реакцией углеродных нанотрубок с кремнием, который получали разложением SiO, а также осаждением SiC на наноструктуры из ZnO с последующим их вытравливанием [327]), стимулировало теоретические исследования таких нанотрубок [328–333]. Интерес к нанотрубкам SiC связан также с тем, что объемный

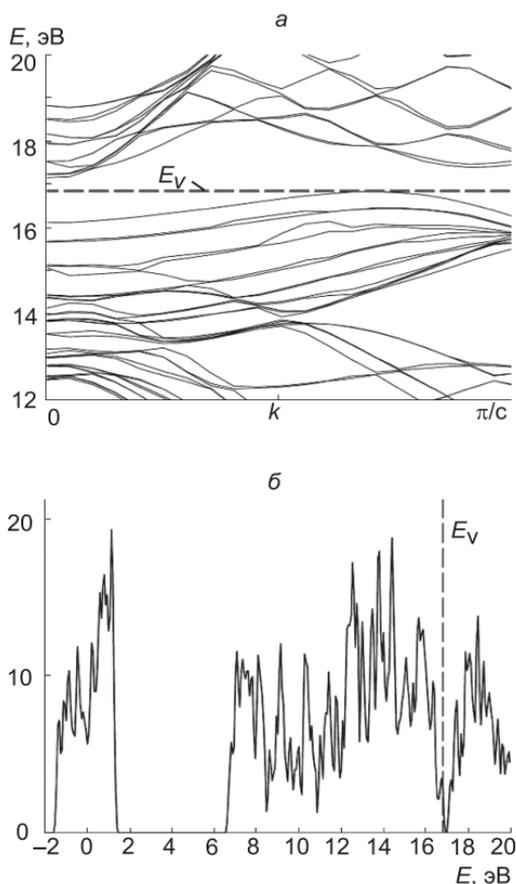


Рис. 240. Зонная структура в области потолка валентной зоны и дна зоны проводимости (а) и полная плотность состояний (б) нанотрубки SiC (7, 7) [334]

SiC находит широкое применение в изготовлении светодиодов, а также в устройствах силовой и СВЧ-электроники, а нанотрубки из SiC могут использоваться для миниатюризации электронных приборов.

В работе [334] с помощью метода ЛПЦВ изучено электронное строение одностенных нанотрубок на основе карбида кремния. Предполагается, что атомная структура таких нанотрубок получается заменой половины атомов C в одностенной углеродной нанотрубке на атомы Si так, что вокруг каждого атома C расположены атомы Si и наоборот. Рассчитана зонная структура, полные и парциальные плотности электронных состояний нехиральных SiC-нанотрубок $(n, 0)$ с $5 \leq n \leq 10$ и (n, n) с $5 \leq n \leq 10$. В качестве примера на рис. 240 (а) приведена зонная структура нанотрубки SiC (7, 7), а на рис. 240 (б) энергетическая зависимость полных плотностей состояний в этой структуре. Можно видеть, что эта нанотрубка является полупроводником с потолком валентной зоны вблизи $k = (2/3)\pi/c$ и дном зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна ($k = 0$). Электронное строение нанотрубки SiC существенно отличается от электронного строения изоструктурной, чисто углеродной нанотрубки; качественно она больше напоминает зонную структуру BN-трубки, но в трубке SiC из-за большей ковалентности химической связи щель в запрещенной зоне более узкая. В энергетической области значений от -2 до 2 эВ расположена полоса гибридизованных s -состояний атомов C и Si. Она отделена от занятых p_σ -состояний щелью шириной 5 эВ. В отличие от чисто углеродных нанотрубок, в области p -полосы здесь трудно разделить уровни σ - и π -типов.

На рис. 241 приведены зонная структура и плотности состояний нанотрубки (9, 0). Это типичные результаты для нанотрубок типа «зигзаг».

C ростом диаметра нанотрубок SiC (n, n) — типа «кресло» — при $7 \leq n \leq 10$ ширина запрещенной зоны уменьшается. Зависимость ширины запрещенной зоны нанотрубок $(n, 0)$ типа «зигзаг» иная (рис. 242): ширина оптической щели растет с увеличением диаметра системы. Трубки (n, n) и $(n, 0)$ с $n \leq 6$ обладают металлическими свойствами из-за проявления сильных эффектов π - σ -гибридизации в нанотрубках малого радиуса.

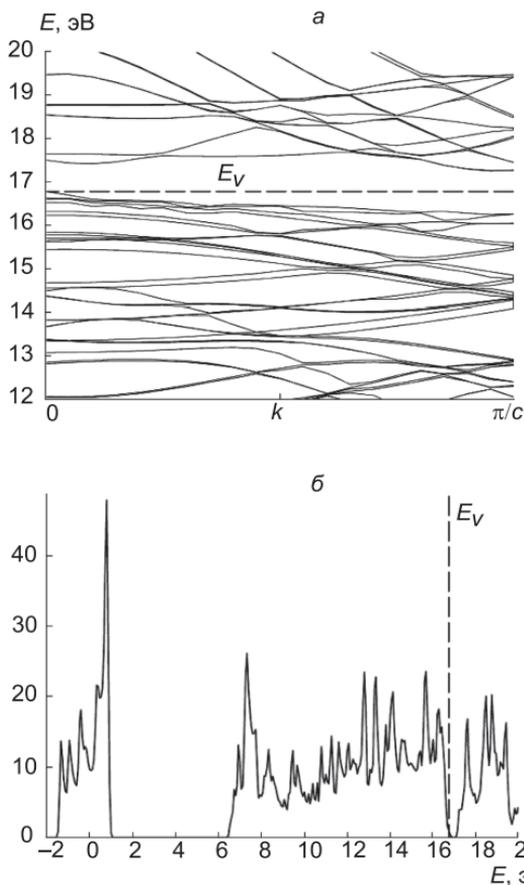


Рис. 241. Зонная структура в области потолка валентной зоны и дна зоны проводимости (а) и полная плотность состояний (б) нанотрубки SiC (9, 0) [334]

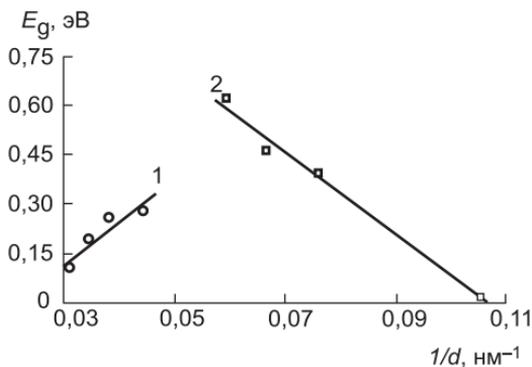


Рис. 242. Зависимость ширины запрещенной зоны от обратного диаметра нанотрубок типа «кресло» (1) и «зигзаг» (2) [334]

2.6.3.1.4. Сегментированные нанотрубки SiC/BN

С помощью метода линейных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) рассчитана электронная структура сегментированных нанотрубок из чередующихся слоев BN и SiC (5, 5) и (9, 0), различающихся ориентацией химических связей в сегментах и природой связей (Si–N и B–C или Si–B и N–C) на границах участков BN и SiC. В зависимости от связей на границах сегментов нанотрубки BN/SiC (5, 5) являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны E_g от 1 до 3 эВ, а нанотрубки BN/SiC (9, 0) обладают металлическим, полуметаллическим или полупроводниковым ($E_g \approx 1$ эВ) типом зонной структуры.

Нанотрубки на основе гексагонального нитрида бора (BN) представляют собой материалы, ширина запрещенной зоны которых составляет 4,5–5,5 эВ и почти не зависит от диаметра и хиральности нанотрубки. Нанотрубки SiC могут быть полупроводниками с прямой или непрямой щелью шириной примерно до 2 эВ или металлами. Еще одна возможность — создание композитных нанотрубок из сегментов карбида кремния и нитрида бора. Обсудим, следуя работам [335, 336], строение, стабильность и электронную структуру таких нанотрубок, являющихся примером одномерных сверхрешеток. Напомним, что планарные сверхрешетки из чередующихся слоев *n*- и *p*-типа используются в полупроводниковой промышленности для создания фотонных и электронных элементов. На сегодняшний день уже получены гетеропереходы из углеродных нанотрубок и кремниевых нанопроводов, а также одномерные сверхрешетки в виде модулированных нанопроводов *n*-Si/*p*-Si, GaP/GaAs, которые оцениваются как перспективные материалы для создания эмиттеров, логических элементов, лазеров и одномерных электронных волноводов [337, 338]. Сверхрешетки из сегментов BN и SiC интересны еще и тем, что служат моделью наноконтактов между нанотрубками.

Для оценки структуры и стабильности комбинированных нанотрубок проведены кластерные расчеты нанотрубок (4, 4) BN-SiC-BN и SiC-BN-SiC по программе Gaussian-98 с использованием базиса STO-3G-B3LYP с оптимизацией геометрии. Расчеты показали, что комбинированные трубки имеют волнистый (гофрированной) вид с выпуклостями на кольцах SiC и вогнутостями на кольцах BN (рис. 243). Энергии сцепления E_c нанотрубок, которые определяли как разности полных энергий нанотрубок и суммарных энергий свободных ячеек BN и SiC, ука-

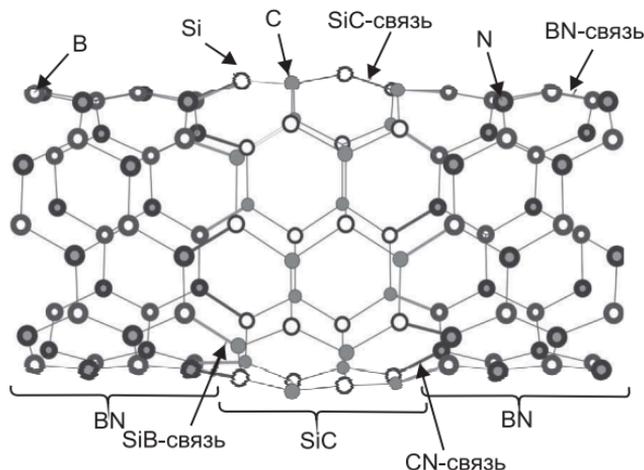


Рис. 243. Строение фрагмента сегментированной нанотрубки BN/SiC [335, 336]

зывают на стабильность этих структур. Значения E_c для 96-атомных кластеров BN, BN-SiC-BN, SiC-BN-SiC и SiC, отнесенные к одной паре атомов, равны 9,53, 8,95, 8,60 и 8,16 эВ соответственно. Наибольшую энергию E_c имеет нанотрубка BN, наименьшую — нанотрубка SiC, а комбинированным нанотрубкам отвечают промежуточные значения E_c , то есть бор-азотная нанотрубка наиболее стабильна, карбидокремниевая наименее стабильна, а введение бор-нитридных колец в нанотрубку SiC повышает величину E_c и, таким образом, стабилизирует нанотрубку.

Обратимся далее к электронной структуре композитных нанотрубок BN/SiC, которые могут различаться в зависимости от диаметра, хиральности, длины участков SiC и BN, а также химических связей на границах сегментов. Расчеты хиральных нанотрубок затруднены большими числами атомов в ячейках, поэтому рассчитаны только нехиральные нанотрубки двух типов — «кресло» (5, 5) и «зигзаг» (9, 0). Нанотрубки различаются числом слоев BN и SiC, типом химических связей на границах сегментов (Si-N и B-C или Si-B и N-C) и их ориентацией относительно оси нанотрубки (рис. 244 и 245). Электронный спектр системы определяется свободным движением электронов в межатомном пространстве и рассеянием электронов на атомных центрах, а в композитных нанотрубках — еще и рассеянием электронов на границе между сегментами.

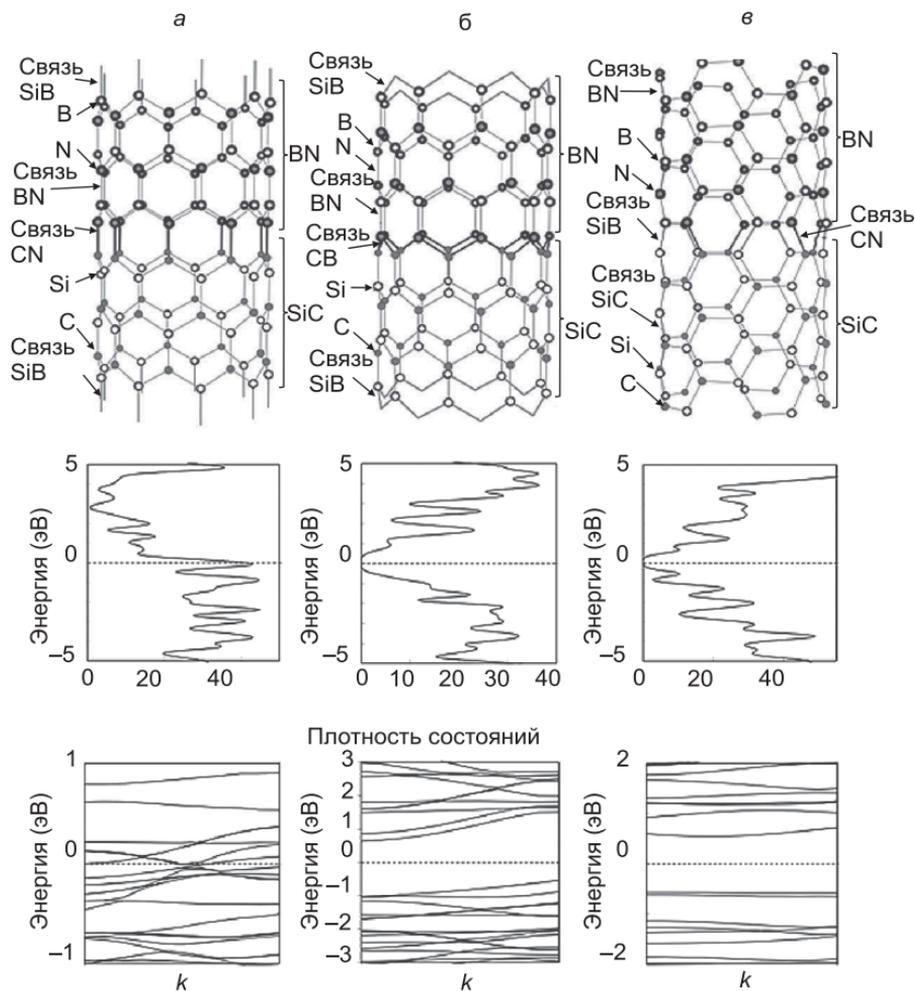


Рис. 244. Строение элементарных ячеек, зонные структуры и плотности электронных состояний (в направлении сверху вниз) одной металлической (*a*) и двух полупроводниковых (*б* и *в*) нанотрубок BN/SiC. За начало отсчета энергии выбран уровень Ферми; плотности состояний построены с гауссовым уширением с полушириной 0,15 эВ [335, 336]

Результаты расчетов полных плотностей электронных состояний и зонной структуры нанотрубки (5, 5) свидетельствуют о том, что при наличии связей B–C и Si–N композитная нанотрубка типа «кресло» представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны $E_g = 3,1$ эВ (см. рис. 245, *в*). Заметим, что по данным метода ЛПЦВ в идеальной нанотрубке BN (5, 5)

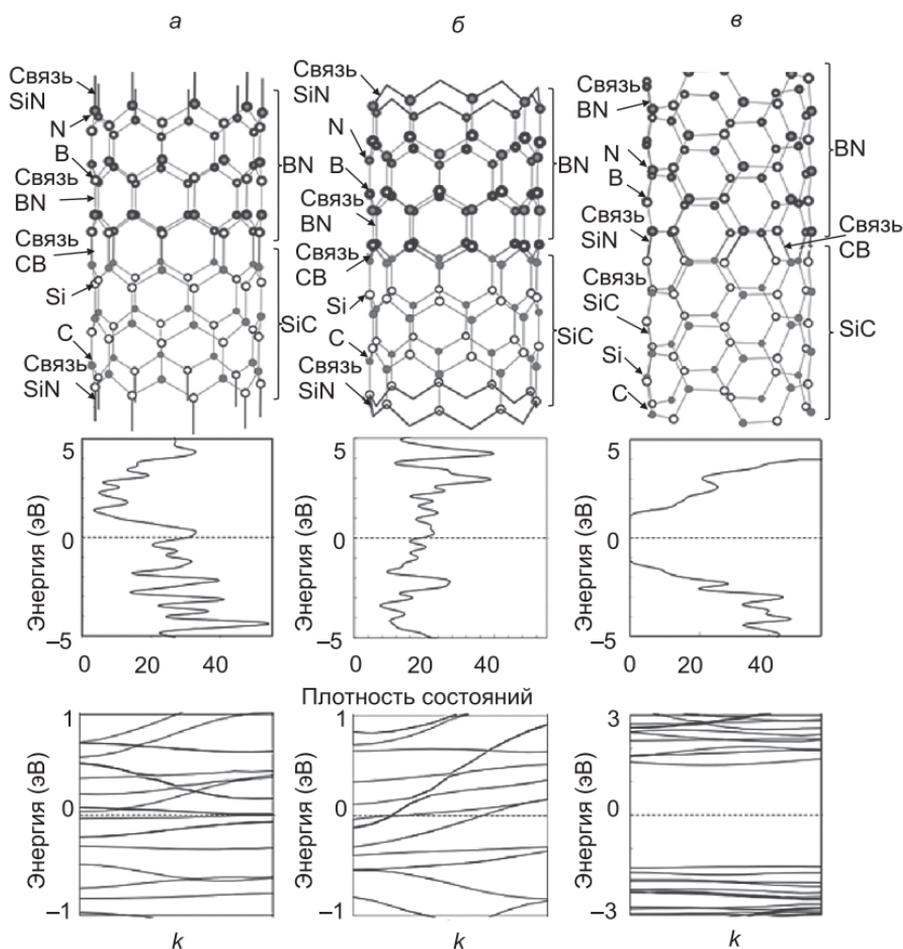


Рис. 245. Строение элементарных ячеек, зонные структуры и плотности электронных состояний одной полуметаллической, металлической и полупроводниковой нанотрубок BN/SiC типа «зигзаг» (а, б) и «кресло» (в) [335, 336]

$E_g = 3,5$ эВ, а в идеальной нанотрубке SiC (5, 5) нет щели между валентной зоной и зоной проводимости. Качественно эти результаты не очень чувствительны к числу слоев в сегментах; полупроводниковыми (E_g от 2,8 до 3,2 эВ) оказались также композитные нанотрубки (5, 5), содержащие 5, 4 и даже 2 слоя в чередующихся сегментах. Если сшивка сегментов осуществляется с участием связей Si–B и N–C, то $E_g = 1,1$ эВ (см. рис. 244, в).

В нанотрубках типа «зигзаг» (9, 0) плотность состояний в области уровня Ферми более чувствительна к строению контак-

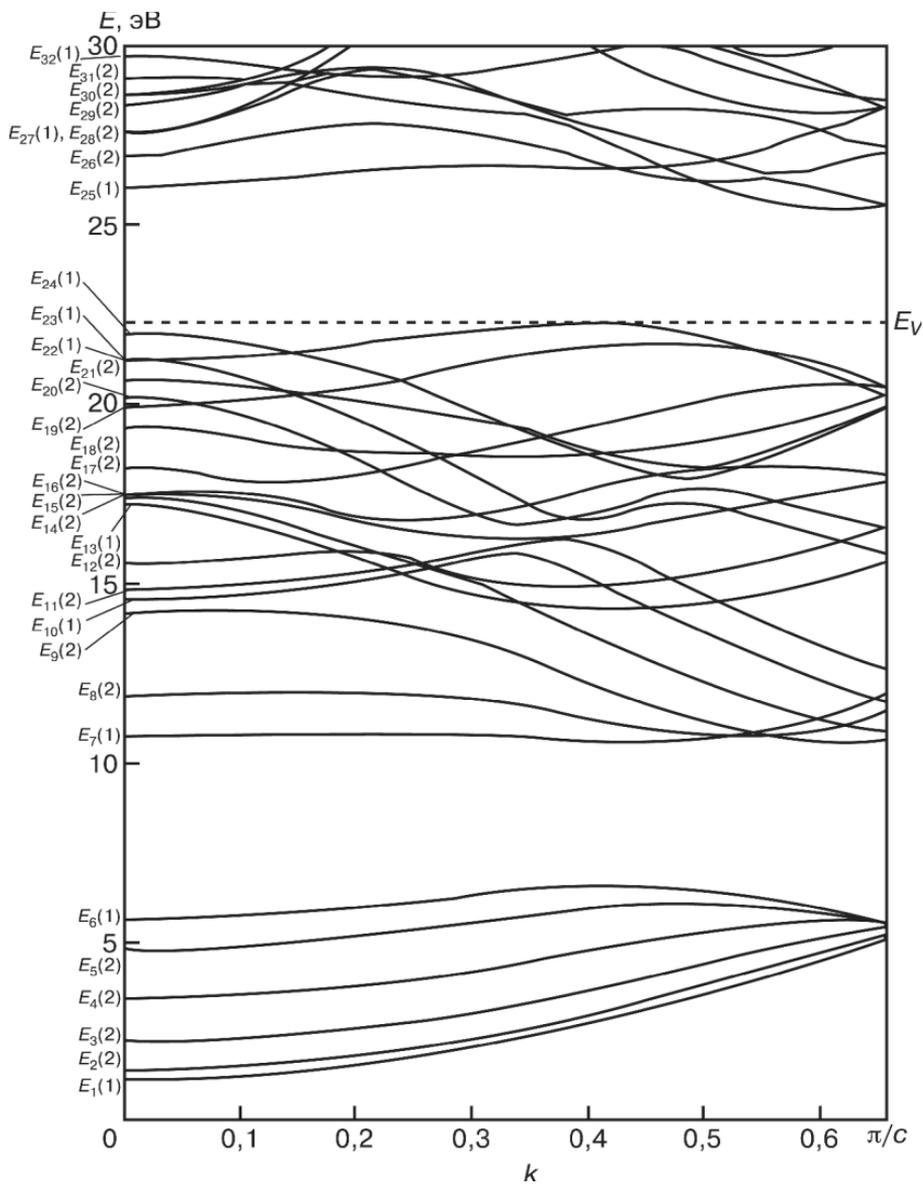
та между нанотрубками BN и SiC. Здесь возможно образование нанотрубок с металлическим, полуметаллическим и полупроводниковым типом зонной структуры. В случае, когда ось нанотрубки параллельна ориентации связей Si–B и C–N на границе между сегментами, запрещенная зона отсутствует, и сегментированная нанотрубка обладает металлическим типом зонной структуры (см. рис. 244, а). Если же эти связи между сегментами заменить на связи Si–N и B–C, то получается полуметаллическая нанотрубка с нулевой щелью на краю зоны Бриллюэна (рис. 245, а). При угловой ориентации пограничных связей между сегментами возможно образование полупроводниковой или металлической композитной нанотрубки, если на границе расположены, соответственно, связи C–N и Si–B (рис. 244, б) или связи C–B и Si–N (см. рис. 245, б).

Итак, нанотрубки BN/SiC стабильны и обладают полупроводниковым, полуметаллическим или металлическим характером зонной структуры в зависимости от типа и ориентации связей на границах сегментов. Они могут использоваться для создания фотонных и электронных элементов на одномерных сверхрешетках.

2.6.3.1.5. Интеркалированные металлами нанотрубки

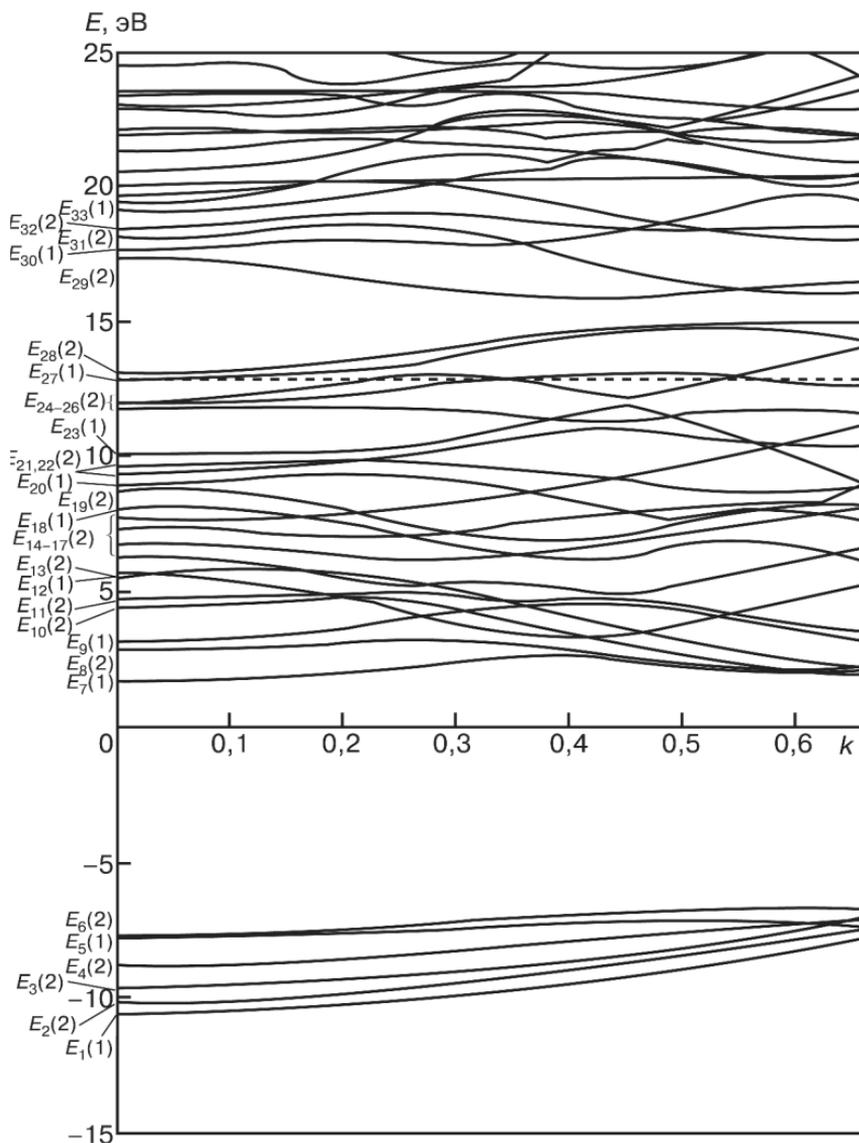
Как и углеродные, боразотные нанотрубки могут быть химически модифицированы путем введения во внутреннюю полость трубок атомов других элементов, например, металлов. При этом их свойства должны резко измениться. Путем квантово-химических расчетов методом ЛКАО было установлено, что введение K внутрь боразотной трубки практически не возмущает дисперсионных кривых боразотной подсистемы, но добавляет один электрон в зону проводимости; трубка становится металлической. Нанотрубки Al@BN также обладают металлической проводимостью, но состояния s - и p_z -типа атомов Al располагаются в области щели незаполненной трубки. Внедрение атомов переходных металлов может быть еще более эффективно для создания боразотных нанопроводов с высокой электропроводностью [321].

Как видно из сопоставления зонных структур BN и Ti@BN (5, 5) (рис. 246), интеркалированная трубка является проводником. Щель, разделяющая валентную зону и зону проводимости в незаполненной трубке, при интеркаливании смещается в зону проводимости и сужается от 3,1 до 1 эВ.



a

Рис. 246. Зонная структура нанотрубок BN (5, 5) и Ti@BN (5, 5) — a и б соответственно [256]



б

Рис. 246. (окончание)

Полученный результат можно интерпретировать в рамках метода ЛКАО следующим образом. Самая глубокая полоса валентной зоны содержит две невырожденные — $E_{1,6}(1)$ — и че-

тыре вырожденные — $E_{2-5}(2)$ — ветви как в незаполненной, так и в интеркалированной трубке. Верхняя полоса валентной зоны незаполненной трубки образована шестью невырожденными и двенадцатью вырожденными пересекающимися ветвями E_{7-24} . Так как введение одного атома титана добавляет шесть валентных состояний (одно s - и пять d -типа), при переходе к интеркалированной системе в эту полосу добавляются две невырожденные зоны, образованные орбиталями s и d_{z^2} , и две дважды вырожденные, образованные орбиталями $d_{xy} - d_{x^2 - y^2}$ и $d_{xz} - d_{yz}$.

Атом титана приносит в элементарную ячейку четыре валентных электрона, поэтому свободными остаются одна дважды вырожденная $E_{28}(2)$ и одна невырожденная зона $E_{27}(1)$, а зоны $E_{26}(1)$, $E_{25}(2)$ и $E_{23}(1)$ оказываются частично заполненными.

Из графика парциальных плотностей s -, p - и d -состояний титана (рис. 247) видно: состояния металла расположены в виде трех полос с энергиями от -11 до -7 эВ (в глубинной полосе валентной зоны), $2-10$ эВ (верх валентной зоны и начало зоны проводимости) и выше 15 эВ (дно полосы, отделенной щелью 1 эВ). На уровне Ферми вклад состояний металла практически равен нулю; это означает, что состояния, расположенные вблизи уровня Ферми и обеспечивающие металлическую проводимость системы, в основном являются состояниями боразотной оболочки. Таким образом, состояния титана располагаются в глубине валентной зоны и непосредственно не участвуют в проводимости (их роль сводится к поднятию состояний боразотной оболочки).

На графике плотности $d(\text{Ti})$ -состояний около 8 и 16 эВ наблюдаются два острых пика, обусловленных расщеплением d -состояний титана кристаллическим полем нанотрубки. Пик около 16 эВ соответствует сингулярностям Ван Хова, связанным с почти плоскими участками зон $E_{29}(2)$ и $E_{31}(2)$, а пик при 8 эВ — сингулярностям, связанным с участками зон E_{17-19} .

Снижение концентрации атомов титана приводит к уменьшению плотности состояний металла на уровне Ферми, но во всех рассмотренных системах с металлом, независимо от его концентрации, сохраняется одна особенность, которая должна способствовать высокой проводимости нанопроводов: уровень Ферми в них расположен на пике полной плотности состояний.

Таким образом, введение титана приводит к изменению типа проводимости нанотрубки с полупроводникового на металлический, что может быть использовано для создания

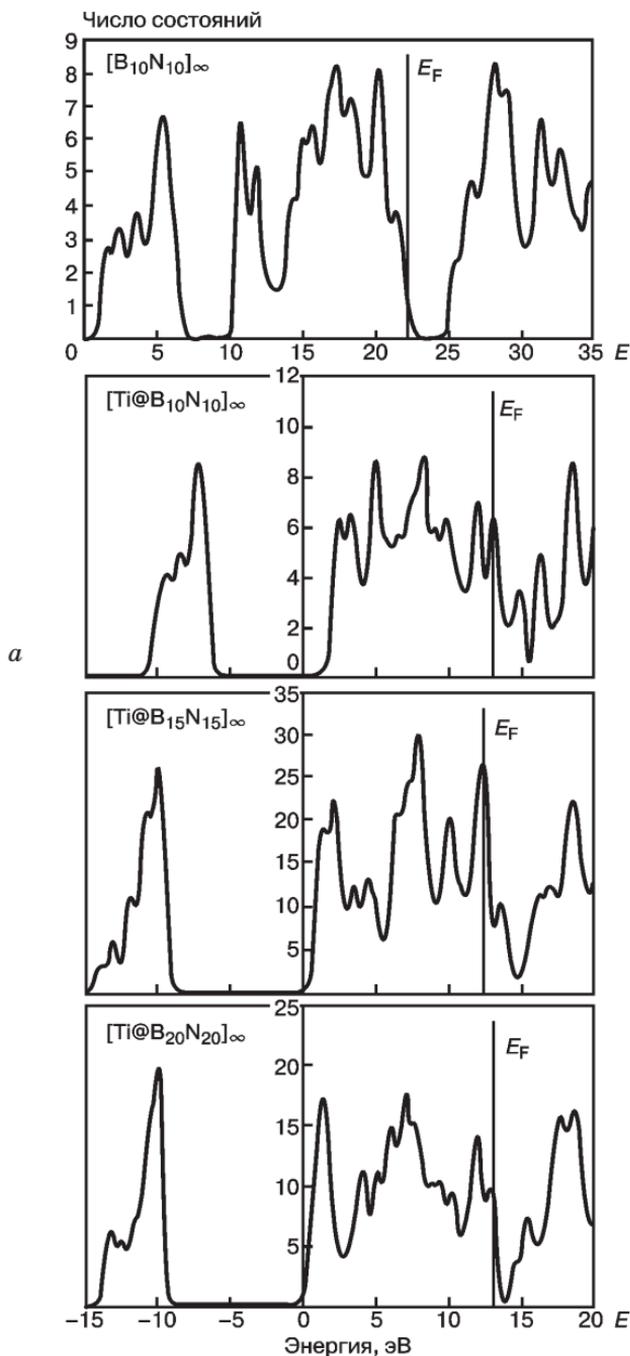


Рис. 247. Полные (а) и парциальные (б) плотности s -, p - и d -состояний титана в интеркалированных нанотрубках BN (5, 5) [321]

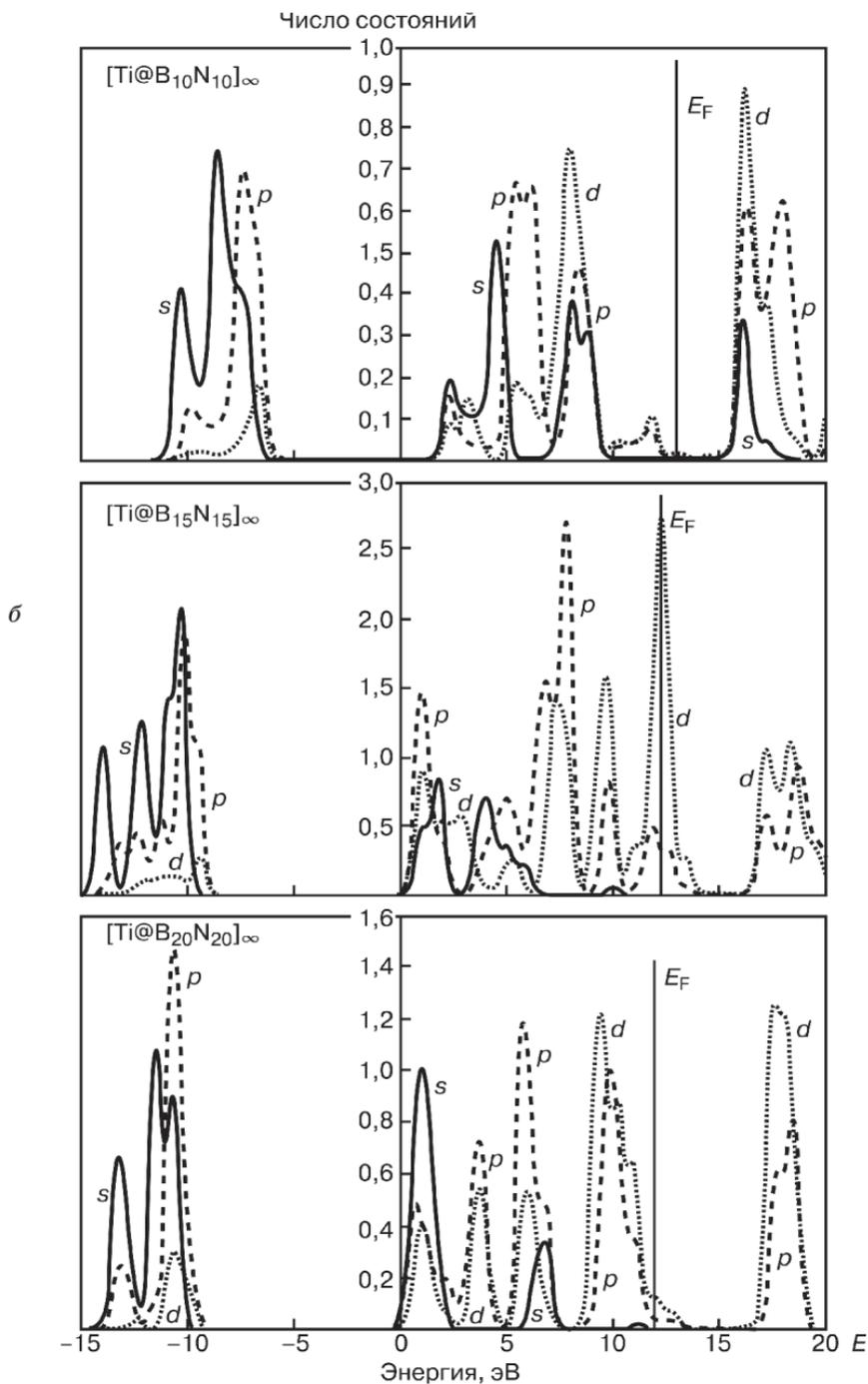


Рис. 247. (окончание)

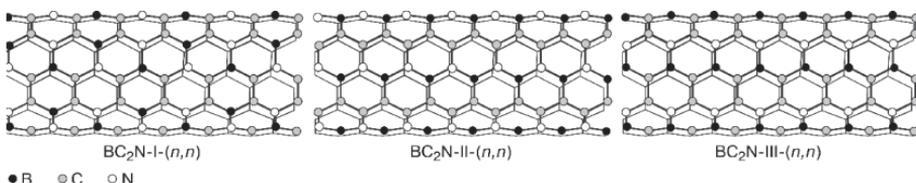
гетеропереходов широкозонный полупроводник \rightarrow металл, и, на их основе, различных нанoeлектронных устройств, способных функционировать при высоких температурах. Например, для создания диода достаточно одну половину нанотрубки заполнить металлом, а вторую оставить незаполненной. В такой системе ток будет течь только в одном направлении — от металлического конца к полупроводниковому.

2.6.3.2. Нанотрубки из BC_2N

Обсудим электронную структуру карбонитрида бора BC_2N — еще одного недавно открытого материала нанотрубок [339–340]. Определить размещение атомов разных видов в графитоподобном слое BC_2N с помощью рентгеновской дифракции не удается из-за сходства сечений рассеяния атомов бора, углерода и азота. Но в силу предположения о том, что в процессе синтеза связи $C-C$ и $C-N$ в реагентах не разрушаются, обычно рассматривают те варианты внутрислойного атомного упорядочения, в которых сохраняется целостность фрагментов C_2 и CN . Таких структурных моделей для слоистого гибрида состава BC_2N можно выделить три.

В первой из них каждый атом C имеет в качестве ближайших соседей по одному атому C , B и N , а каждый атом B (N) — два C и один N (B). Несмотря на различия атомных радиусов B , C и N , эта модель характеризуется лишь небольшими структурными напряжениями: углы между связями близки к 120° , а длины связей можно представить как суммы радиусов соответствующих атомов. Во второй структурной модели каждый атом C соединен с двумя C и одним B или N , а каждый B (N) — с одним C и двумя N (B), образуя W -образные углеродные и бор-азотные цепочки. В третьей модели каждый атом C соединен с одним C и двумя B или N , а каждый B (N) — с двумя C и одним N (B). Существенная (около 15%) разница длин связей $C-B$ и $C-N$ приводит к большим структурным напряжениям.

Нанотубулярные формы типа «кресло», соответствующие этим трем слоистым структурам, имеют вид:



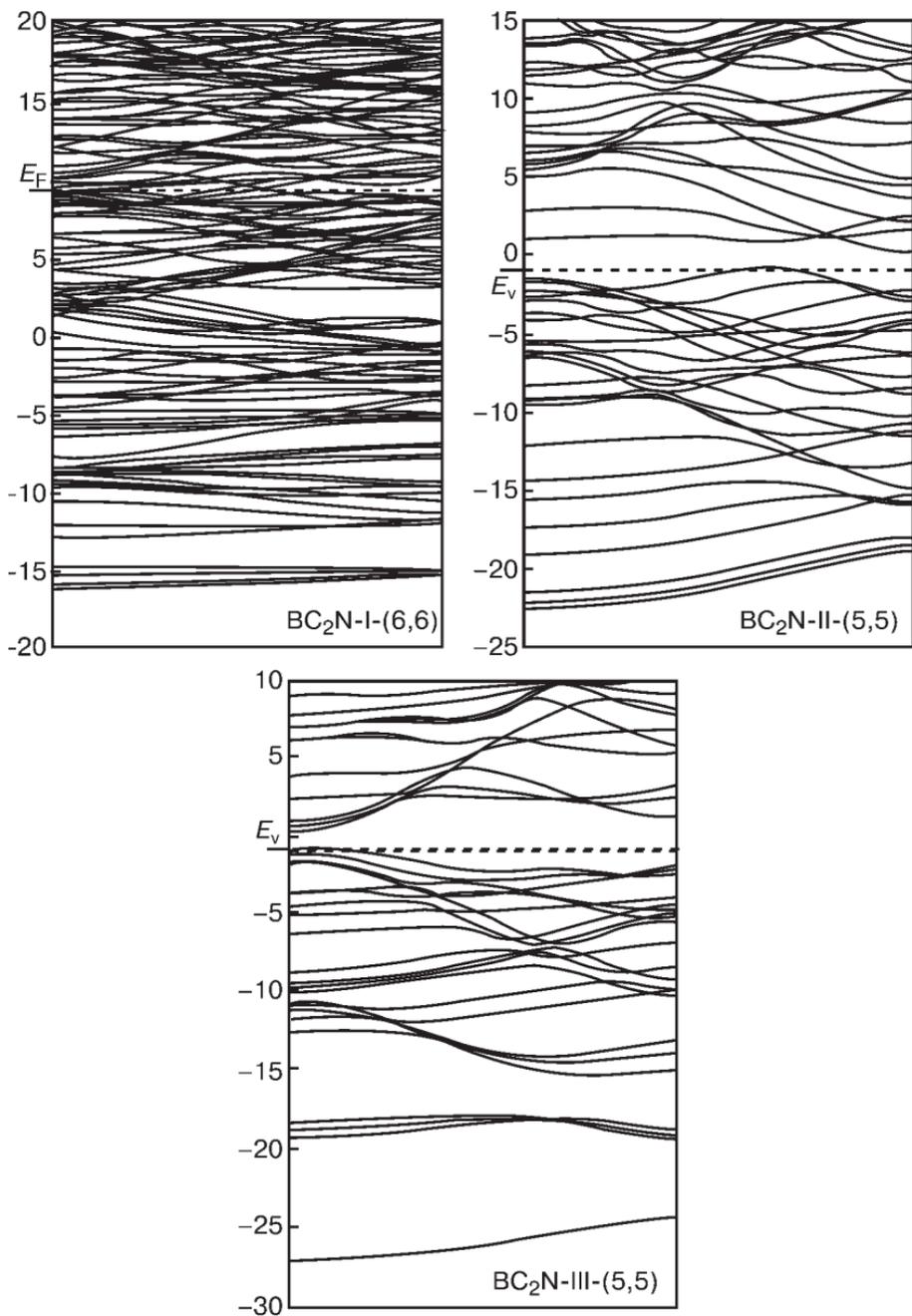


Рис. 248. Зонные диаграммы нанотрубок BC₂N: BC₂N-I-(6, 6), BC₂N-II-(5, 5) и BC₂N-III-(5, 5) [341]

Структура $BC_2N-I(n, n)$ допускает существование нанотрубок только с четными n , поэтому здесь рассмотрена трубка $BC_2N-I(6, 6)$. Для трубок $BC_2N-II(n, n)$ и $BC_2N-III(n, n)$ возможны также нечетные n , поэтому были взяты трубки с $n = 5$, аналогичные рассмотренным выше углеродным и боразотным трубкам.

Зонные диаграммы нанотрубок BC_2N для этих трех моделей приведены на рис. 248. Электронная структура нанотрубки $BC_2N-I(6, 6)$ указывает на металлический характер проводимости. Разница между уровнем Ферми и дном валентной зоны составляет 26 эВ. Нанотрубка $BC_2N-II(5, 5)$ оказывается узкозонным полупроводником с шириной запрещенной щели около 1 эВ и шириной валентной зоны 21,5 эВ. Нанотрубка модели III имеет еще более узкую оптическую щель (0–0,5 эВ), а ширина валентной зоны составляет 27,5 эВ из-за значительной (более 5 эВ) щели между s - и p -состояниями. Ширина σ -зон трубок моделей II и III примерно одинакова, тогда как ширина π -зон в случае III меньше. В целом, карбонитрид бора является материалом с менее выраженным характером ионной связи, чем нитрид бора, а следовательно, типичный характер зонной структуры для BC_2N — металлический или узкозонно-полупроводниковый.

2.6.3.3. Нанотрубки из GaAs

В расчетах зонной структуры гипотетической нанотрубки GaAs (5, 5), являющейся изоэлектронным и изоструктурным аналогом боразотной нанотрубки, расстояние Ga–As полагали таким же, как в объемном сфалеритоподобном GaAs (2,44 Å). Установлено, что ширина валентной зоны равна 10,6 эВ; преимущественно s -зона шириной 2,7 эВ отделена от преимущественно p -части валентной зоны щелью в 4,5 эВ (рис. 249, а). Получаемая зонная диаграмма является либо полуметаллической с небольшим (0,1 эВ) перекрытием зон, либо имеет запрещенную щель шириной 0,1–0,3 эВ (объемная кубическая фаза — полупроводник со щелью 1,428 эВ).

Как отмечалось выше, наличие широкой запрещенной зоны в боразотных нанотрубках обусловлено ионной составляющей химической связи. Химическая связь в GaAs менее ионна, чем в BN. Соответственно, переход от BN к GaAs должен приводить к уменьшению или исчезновению запрещенной зоны в нанотрубках.

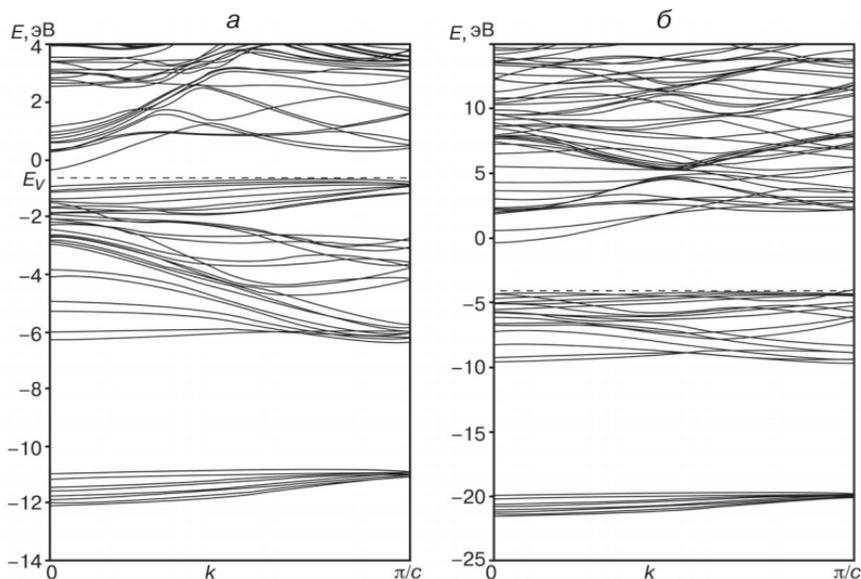


Рис. 249. Зонная диаграмма нанотрубок GaAs (а) и AlN (б) типа (5, 5)

2.6.3.4. Нанотрубки из AlN

Рассмотрим еще одну неорганическую нанотрубку конфигурации (5, 5). Как известно, объемный нитрид алюминия — это полупроводник с шириной запрещенной зоны, превышающей 5 эВ, и вюртцитоподобной гексагональной решеткой. В расчетах этой нанотрубки использовалась геометрия, оптимизированная молекулярной механикой. Ширина валентной зоны оказывается равной 17,3 эВ, низкоэнергетическая s -часть валентной зоны шириной 1,56 эВ отделена от преимущественно p -части щелью в 10,3 эВ. Ширина запрещенной зоны составляет 3,76 эВ (рис. 249, б).

2.6.4. Нанотрубка в кристаллической матрице

Предыдущее теоретическое рассмотрение электронного строения нанотрубок проводилось для случая изолированных, т. е. не взаимодействующих с окружением одностенных нанотрубок. Однако в твердых образцах, например, в жгутах из металлических углеродных нанотрубок и в многослойных нанотрубках, взаимодействие между отдельными нанотрубками приводит

к образованию щели между занятыми и валентными уровнями [342, 343], в пленках из полупроводниковых углеродных нанотрубок при повышении давления наблюдается уменьшение ширины оптической щели [344]. В нанoeлектронных устройствах нанотрубки не изолированы и находятся в контакте с кристаллами. При этом нанотрубка располагается на кристаллической подложке и естественно взаимодействует с ней, а концы нанотрубок в принципе должны сильно взаимодействовать с металлическими электродами для обеспечения хорошего электрического контакта. Помимо индивидуальных нанотрубок, изучают и нанотрубки, внедренные в кристаллическую матрицу, например, в каналы цеолита. Наконец, в последнее время появился интерес к созданию гибридных устройств, в которых нанотрубка находится в контакте с обычными объемными полупроводниками. Примером таких гибридных систем могут служить электронные элементы, состоящие из одностенной углеродной нанотрубки, погруженной в эпитаксиально выращенную полупроводниковую гетероструктуру [345]. Полагают, что в такой системе нанотрубка контактирует с двумерным электронным газом окружения.

Рассмотрим вопрос о том, каким образом взаимодействие с кристаллическим окружением может изменить зонную структуру нанотрубки. Для этого построим основанную на расчетах методом ЛПЦВ модель электронной структуры одностенной углеродной нанотрубки, погруженной в кристаллическую матрицу [346].

2.6.4.1. Метод расчета

2.6.4.1.1. Потенциал

В случае изолированной нанотрубки имеются две вакуумные области Ω_v — на внешней и на внутренней стороне трубки. Нанотрубка и вакуумные области разделены двумя непроницаемыми (в нашей модели, бесконечными) цилиндрическими потенциальными барьерами. В случае погруженной нанотрубки на внешней стороне трубки вместо вакуума присутствует область кристаллической матрицы Ω_m (рис. 250). Будем полагать, что потенциальный барьер V_m между нанотрубкой и матрицей проницаем (конечен), так что возможно туннелирование электронов из нанотрубки в матрицу. Наша задача — найти решения одноэлектронного уравнения Шрёдингера для орбиталей и электронных энергий нанотрубки в матрице.

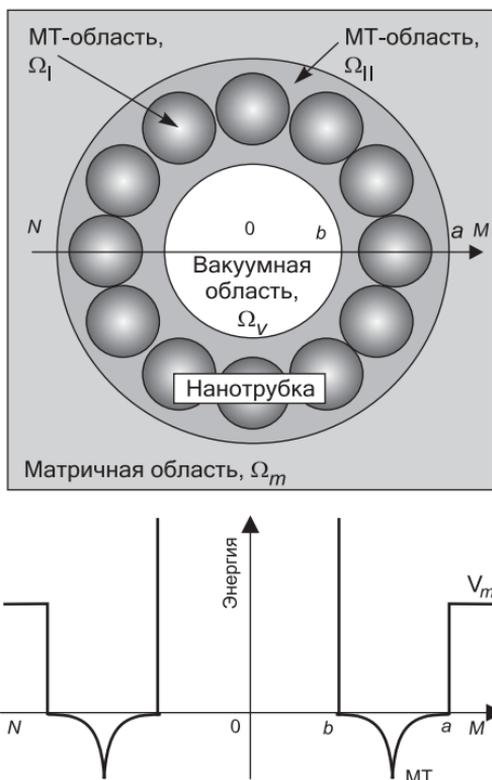


Рис. 250. Нанотрубка в матрице (вверху) и поперечное сечение электронного потенциала (внизу) вдоль оси NOM

Для простоты будем считать матрицу однородной средой с постоянным потенциалом V_m , т. е. будем пренебрегать атомным строением матрицы и сложной структурой потенциального барьера переходной области между нанотрубкой и матрицей. Это соответствует модели одностенной нанотрубки, находящейся в контакте с электронным газом. Фактически, будет рассмотрен случай, когда барьер V_m расположен заметно выше уровня Ферми так, что матрица оказывает сравнительно слабое возмущающее влияние на состояния валентной зоны и зоны проводимости нанотрубки, а рассчитывать мы будем собственные состояния системы, расположенные ниже V_m . Это состояния нанотрубки, модифицированные эффектами делокализации электронов в матричную область.

2.6.4.1.2. Базисные функции

В межсферной и матричной области базисные функции Ψ_{MNP} теперь будут решениями уравнения Шрёдингера (52) с потенциалом $U(R)$ вида:

$$U(R) = \begin{cases} 0, & b \leq R \leq a \\ \infty, & R < b \\ V_m, & R > b. \end{cases} \quad (156)$$

Потенциал $U(R)$ по-прежнему обладает цилиндрической симметрией, поэтому решение уравнения (52) представляется в виде: $\Psi(Z, \Phi, R) = \Psi_P(Z) \Psi_M(\Phi) \Psi_{|M|N}(R)$, где функции $\Psi_P(Z)$ и $\Psi_M(\Phi)$ имеют прежний вид (54) и (55). Функция $\Psi_{MN}(R)$ теперь соответствует радиальному движению электрона не только в межсферной области нанотрубки Ω_{II} , но и в области матрицы Ω_m .

Функция $\Psi_{|M|N}(R)$ имеет различный вид при $b \leq R \leq a$ и $R > a$. В первом случае $\Psi_{|M|N}(R)$ является решением уравнения (56) с $U(R) = 0$ и представляется в виде линейной комбинации (59) цилиндрических функций Бесселя первого J_M и второго рода Y_M . Таким образом, в случае погруженной нанотрубки в межсферной области Ω_{II} цилиндрическая волна имеет тот же аналитический вид, что и для отдельной изолированной нанотрубки; изменятся лишь численные значения $\kappa_{|M|N}$, C_{MN}^J и C_{MN}^Y , уравнения для которых будут получены ниже.

В области матрицы Ω_m радиальная функция $\Psi_{MN}(R)$ должна удовлетворять уравнению, которое получается из (56) при $U(R) = V_m$:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{d}{dR} - \left(V_m - \kappa_{|M|N}^2 \right) - \frac{M^2}{R^2} \right] \Psi_{|M|N}(R) = 0. \quad (157)$$

При $V_m > \kappa_{|M|N}^2$ это — модифицированное уравнение Бесселя. Как известно, его решениями, обращающимися в нуль при R , стремящемся к бесконечности, являются модифицированные функции Бесселя K_M (рис. 251):

$$\Psi_{|M|N}(R) = C_{MN}^K K_M \left(\kappa_{|M|N}^K R \right), \quad (158)$$

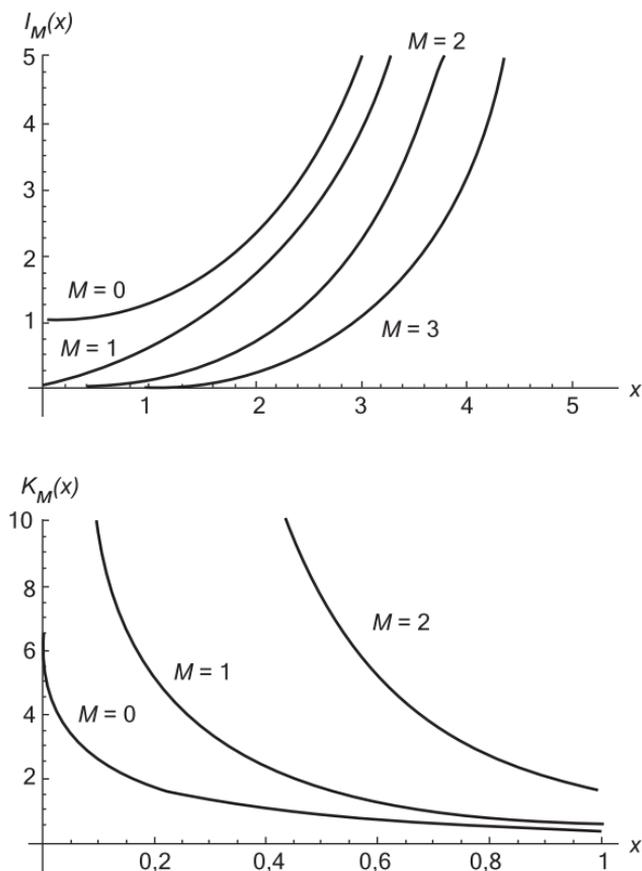


Рис. 251. Зивисимости модифицированных функций Бесселя первого $I_M(x)$ и второго $K_M(x)$ рода от порядка M и значений аргумента x

где введено обозначение:

$$\kappa_{|M|,N}^K = \left(V_m - \kappa_{|M|,N}^2 \right)^{1/2}, \quad (159)$$

а C_{MN}^K — константа. Наконец, радиальная волновая функция $\Psi_{|M|N}(R)$ должна обращаться в нуль на непроницаемом внутреннем потенциальном барьере, быть непрерывной и дифференцируемой при $R = a$, а также нормированной на единицу. В ре-

зультате, получаем систему уравнений для нахождения коэффициентов C_{MN}^J , C_{MN}^Y , C_{MN}^K и энергии $\kappa_{|M|,N}^2$:

$$\begin{cases} C_{MN}^J J_M(\kappa_{|M|,N} b) + C_{MN}^Y Y_M(\kappa_{|M|,N} b) = 0 \\ C_{MN}^J J_M(\kappa_{|M|,N} a) + C_{MN}^Y Y_M(\kappa_{|M|,N} a) = C_{MN}^K K_M(\kappa_{|M|,N} a) \\ \kappa_{|M|,N} \left[C_{MN}^J J'_M(\kappa_{|M|,N} a) + C_{MN}^Y Y'_M(\kappa_{|M|,N} a) \right] = \kappa_{|M|,N}^K C_{MN}^K K'_M(\kappa_{|M|,N} a) \\ \int_b^a \left| \Psi_{|M|,N}(R) \right|^2 R dR = 1. \end{cases} \quad (160)$$

Из этой системы очевидным образом получаем уравнение для $\kappa_{|M|,N}$:

$$\begin{aligned} & \kappa_{|M|,N} \left[Y_M(\kappa_{|M|,N} b) J'_M(\kappa_{|M|,N} a) - J_M(\kappa_{|M|,N} b) Y'_M(\kappa_{|M|,N} a) \right] - \\ & - \kappa_{|M|,N}^K \left[Y_M(\kappa_{|M|,N} b) J_M(\kappa_{|M|,N} a) - J_M(\kappa_{|M|,N} b) Y_M(\kappa_{|M|,N} a) \right] \times \\ & \times \left[K'_M(\kappa_{|M|,N}^K a) / K_M(\kappa_{|M|,N}^K a) \right] = 0, \end{aligned} \quad (161)$$

корни которого в численных расчетах мы находим методом деления отрезка пополам.

Теперь для каждого значения $\kappa_{|M|,N}$ из уравнения

$$\begin{aligned} & \left(C_{MN}^J \right)^2 \left\{ \frac{a^2}{2} \left[Y_M(\kappa_{|M|,N} b) J'_M(\kappa_{|M|,N} a) - J_M(\kappa_{|M|,N} b) Y'_M(\kappa_{|M|,N} a) \right]^2 - \right. \\ & - \frac{b^2}{2} \left[Y_M(\kappa_{|M|,N} b) J'_M(\kappa_{|M|,N} b) - J_M(\kappa_{|M|,N} b) Y'_M(\kappa_{|M|,N} b) \right]^2 + \\ & + \left[Y_M(\kappa_{|M|,N} b) J_M(\kappa_{|M|,N} a) - J_M(\kappa_{|M|,N} b) Y_M(\kappa_{|M|,N} a) \right]^2 \times \\ & \left. \times \left[\left(K_M(\kappa_{|M|,N}^K a) \right)^{-2} \int_a^\infty K_M^2(\kappa_{|M|,N}^K R) R dR \right] \right\} = 1 \end{aligned} \quad (162)$$

находятся (положительные) значения C_{MN}^J . Остается вычислить C_{MN}^Y с помощью уравнения (62) и C_{MN}^K по формуле:

$$C_{MN}^K = C_{MN}^J \frac{Y_M(\kappa_{|M|,N} b) J_M(\kappa_{|M|,N} a) - J_M(\kappa_{|M|,N} b) Y_M(\kappa_{|M|,N} a)}{Y_M(\kappa_{|M|,N} b) K_M(\kappa_{|M|,N} a)}, \quad (163)$$

чем окончательно определяется вид базисной функции в межсферной области нанотрубки и в матрице.

Внутри МТ-сфер нанотрубки в локальной сферической системе координат базисная функция имеет прежний вид разложения по сферическим гармоникам (70), в котором коэффициенты $A_{lm\alpha}$ и $B_{lm\alpha}$ должны быть выбраны так, чтобы базисные функции и их производные были непрерывны на границах МТ-сфер. Но вблизи МТ-сфер нанотрубки цилиндрическая волна имеет один и тот же вид линейной комбинации функций J_M и Y_M (59), независимо от того, учитывается делокализация электронов нанотрубки в область матрицы или нанотрубка изолирована. Таким образом, аналитические выражения (101) и (102) для коэффициентов $A_{lm\alpha}$ и $B_{lm\alpha}$, полученные в разд. 2.5.2.3.1 и 2.5.2.3.2, остаются справедливы — учет делокализации скажется на численных значениях этих коэффициентов, т. к. численно изменятся $\kappa_{|M|,N}$, C_{MN}^J и C_{MN}^Y .

Итак, при $b \leq R \leq a$ новые базисные функции Ψ_{MNP} имеют тот же аналитический вид, что и для отдельной нанотрубки, а в области матрицы

$$\Psi_{MNP}(R) = \frac{C_{MN}^K}{\sqrt{2\pi c}} e^{i(k+k_p)z} e^{iM\Phi} K_M(\kappa_{|M|,N} R). \quad (164)$$

Численные значения функции $K_M(z)$ аходятся с помощью рекуррентного соотношения

$$K_{M-1}(z) - K_{M+1}(z) = \frac{2M}{z} K_M(z)$$

по методу Миллера [293].

2.6.4.1.3. Интегралы перекрывания и гамильтониана

Интеграл от произведения двух базисных функций $\Psi^*(P_2 M_2 N_2)$ и $\Psi(P_1 M_1 N_1)$ по элементарной ячейке Ω равен интегралу от новых цилиндрических волн Ψ_{II} по межсферной и матричной об-

ластям $(\Omega_{\text{II}} + \Omega_m)$, к которому добавляется сумма интегралов по МТ-областям от сферических частей базисных функций $\Psi_{\text{I}\alpha}$:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \Psi^*(P_2 M_2 N_2) \Psi(P_1 M_1 N_1) dV &= \\ &= \int_{\Omega_{\text{II}} + \Omega_m} \Psi_{\text{II}}^*(P_2 M_2 N_2) \Psi_{\text{II}}(P_1 M_1 N_1) dV + \\ &+ \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{\text{I}\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \Psi_{\text{I}\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV. \end{aligned} \quad (165)$$

Интеграл по области $\Omega_{\text{II}} + \Omega_m$ от цилиндрических волн [первое слагаемое в правой части (165)] равен интегралу по всей ячейке Ω минус сумма интегралов по МТ-областям, причем интеграл по всей ячейке Ω , в силу ортонормированности новых цилиндрических волн, равен произведению δ -функций. Таким образом, выражение для интеграла (165) перекрывания принимает вид:

$$\begin{aligned} \langle P_2 M_2 N_2 | P_1 M_1 N_1 \rangle &= \delta_{P_2 P_1} \delta_{M_2 M_1} \delta_{N_2 N_1} - \\ &- \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{\text{II}\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \Psi_{\text{II}\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV + \\ &+ \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{\text{I}\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \Psi_{\text{I}\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV, \end{aligned} \quad (166)$$

совпадающий с уравнением (104) для изолированной нанотрубки. Так как обе части $\Psi_{\text{II}\alpha}$ и $\Psi_{\text{I}\alpha}$ новых линейризованных присоединенных цилиндрических волн в области нанотрубки, в частности, в ее МТ-областях имеют тот же аналитический вид, что и для изолированной нанотрубки, будет справедливо и окончательное выражение (112) для интегралов перекрывания.

Аналогичным образом можно убедиться в том, что для матричных элементов гамильтониана справедливо прежнее уравнение (130). Действительно,

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \Psi^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \Psi(P_1 M_1 N_1) dV &= \\ &= \int_{\Omega_{\text{II}} + \Omega_m} \Psi_{\text{II}}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \Psi_{\text{II}}(P_1 M_1 N_1) dV + \\ &+ \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{\text{I}\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \Psi_{\text{I}\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV. \end{aligned} \quad (167)$$

В межсферной области $\hat{H} = -\Delta$. Интеграл по области $\Omega_{\Pi} + \Omega_m$ от цилиндрических волн Ψ_{Π} равен интегралу по Ω за вычетом суммы интегралов по МТ-сферам:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_{\Pi}} \Psi_{\Pi}^*(P_2 M_2 N_2)(-\Delta)\Psi_{\Pi}(P_1 M_1 N_1) dV = \\ = \int_{\Omega} \Psi_{\Pi}^*(P_2 M_2 N_2)(-\Delta)\Psi_{\Pi}(P_1 M_1 N_1) dV - \\ - \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{\Pi\alpha}^*(P_2 M_2 N_2)(-\Delta)\Psi_{\Pi\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV. \end{aligned} \quad (168)$$

Цилиндрические волны являются собственными функциями оператора кинетической энергии электронов в области Ω , поэтому:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \Psi_{\Pi}^*(P_2 M_2 N_2)(-\Delta)\Psi_{\Pi}(P_1 M_1 N_1) dV = \\ = \left(K_{P_1} K_{P_2} + \kappa_{|M_1|, N_1} \kappa_{|M_2|, N_2} \right) \delta_{P_2 P_1} \delta_{N_2 N_1} \delta_{M_2 M_1}, \end{aligned} \quad (169)$$

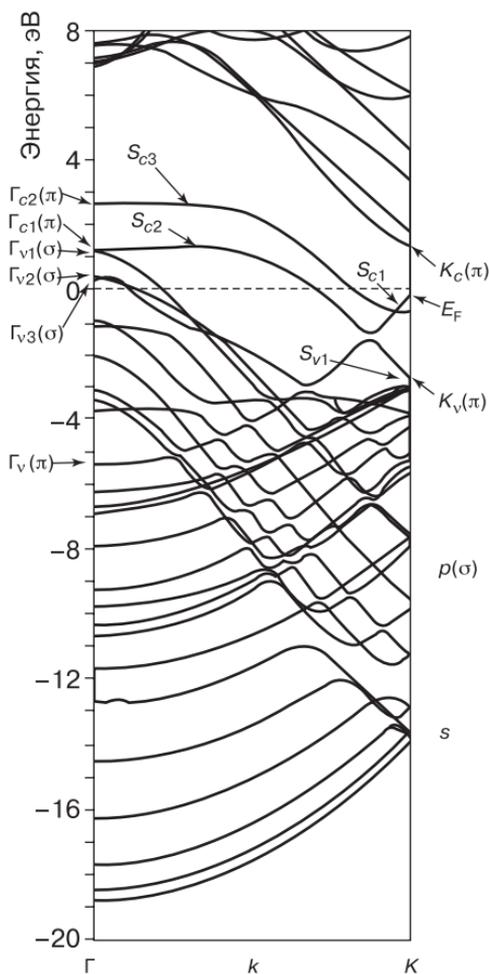
а аналитические выражения для интегралов по МТ-областям не изменяются, т. к. не меняется вид базисных функций в области нанотрубки.

Таким образом, для расчета законов дисперсии электронов нанотрубки в матрице в секулярное уравнение (132) следует подставить интегралы (112) и (130), а величины $\kappa_{|M|, N}$, C_{MN}^J и C_{MN}^Y рассчитывать по уравнениям (161–163) и (62).

2.6.4.2. Результаты расчета

Мы рассчитали влияние кристаллической матрицы на зонную структуру и плотность электронных состояний металлических нанотрубок (n, n) типа «кресло» с $4 \leq n \leq 12$ и полупроводниковых нанотрубок (n, n) типа «зигзаг» с $10 \leq n \leq 26$ (n не кратно 3). Типичные результаты представлены на рис. 252–255 и могут быть сопоставлены с данными для индивидуальных нанотрубок (см. разд. 2.6.1.1–2.6.1.3). Для характеристики высоты барьера V_m использован безразмерный параметр $\varepsilon_m = V_m/\Delta$, где Δ — положение уровня Ферми в изолированной нанотрубке относительно постоянного (нулевого) потенциала межсферной области.

Рис. 252. Зонная структура погруженной в матрицу нанотрубки (5, 5) [346]. Расчет для параметра $\varepsilon_m = 2$. Здесь и на рис. 253–255 индексы v и c относятся к валентной зоне и зоне проводимости индивидуальной нанотрубки; например, состояние Γ_{v1} , расположенное ниже уровня Ферми в индивидуальной нанотрубке (5, 5), смещается в зону проводимости под влиянием матрицы



Анализируя рис. 252, можно заметить, что делокализация электронов металлической нанотрубки (5, 5) в область матрицы приводит к сильному возмущению зонной структуры. Наиболее важный матричный эффект — это сдвиг σ -состояний, расположенных в точке Γ , в высокоэнергетическую область. В результате потолок валентной σ -зоны Γ_{v1} нанотрубки смещается в зону проводимости, и σ -электроны начинают принимать участие в переносе заряда за счет эффекта туннелирования в конденсированную среду. Точка пересечения граничных π -зон смещается в направлении края зоны Бриллюэна, а полная ширина валентной зоны убывает.

В исходной нанотрубке уровень Ферми расположен в области минимума, и туннелирование электронов в матричную область приводит к росту плотности состояний на уровне Ферми (рис. 253). Металлический характер зонной структуры нанотрубок типа «кресло» не разрушается.

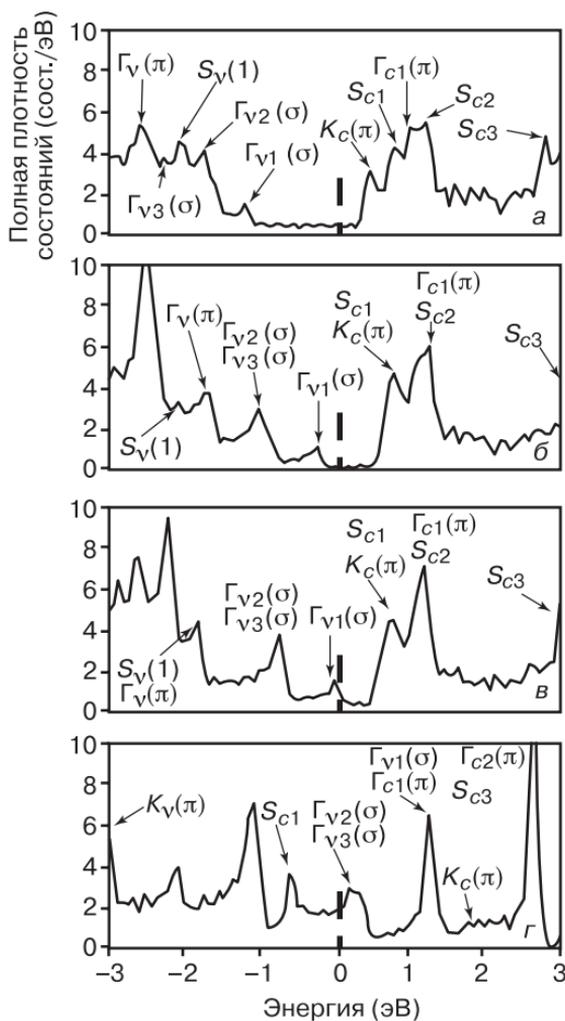
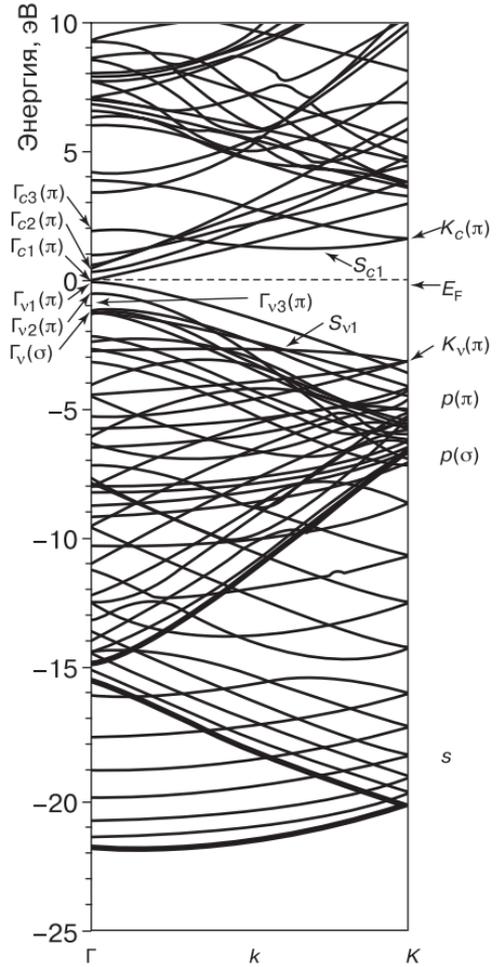


Рис. 253. Зависимость плотности состояний нанотрубки (5, 5) от параметра барьера ϵ_m [346]. Здесь и на рис. 255 использовано гауссово уширение с полушириной 0,05 эВ. *a* — $\epsilon_m = \infty$ (исходная нанотрубка); *б-г* — $\epsilon_m = 6, 4$ и 2 соответственно

Рис. 254. Зонная структура погруженной в матрицу нанотрубки (13, 0) [346]. Расчет для параметра $\epsilon_m = 2$



В случае полупроводниковых нанотрубок минимальная щель E_{11} в центре зоны Бриллюэна чрезвычайно чувствительна к влиянию матрицы. Например, по мере уменьшения барьера V_m исходная щель $E_{11} = 0,88$ нанотрубки (13, 0) первоначально слегка возрастает, а затем резко убывает и схлопывается (рис. 256).

Предсказываемая моделью металлизация нанотрубок под действием матрицы согласуется с электрическими свойствами гибридных элементов, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и состоящих из одностенных нанотрубок в полупроводниковых слоях [345]. Во всех экспериментально изученных двадцати элементах электропроводность при комнатной

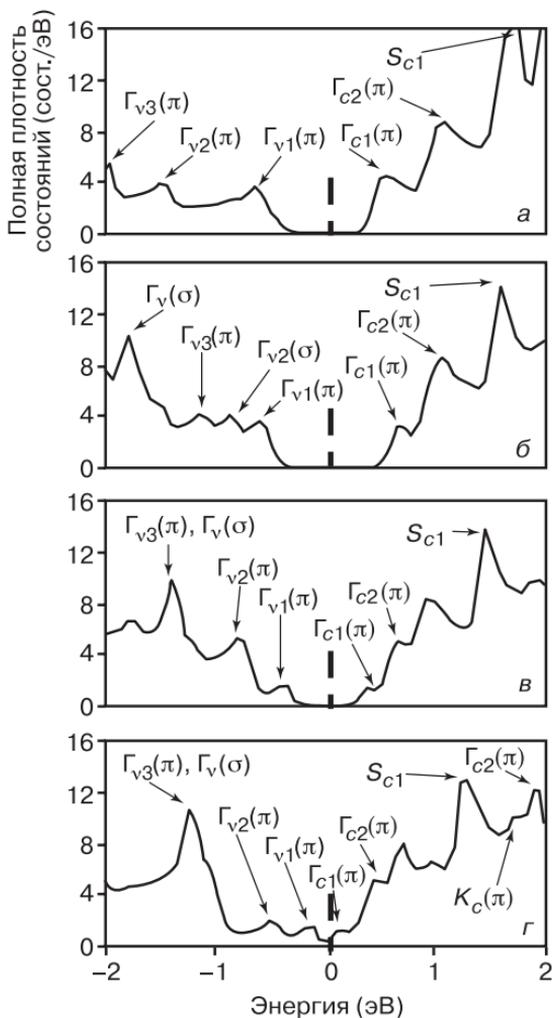


Рис. 255. Зависимость плотности состояний нанотрубки (13, 0) от параметра барьера ε_m [346]. *a* — $\varepsilon_m = \infty$ (исходная нанотрубка); *б-г* — $\varepsilon_m = 6, 4$ и 2 соответственно

температуре не зависела от подаваемого на затвор напряжения, т. е. все нанотрубки в кристаллах оказались металлическими. (По статистике, треть, т. е. около семи нанотрубок, должны быть металлическими и около тринадцати — полупроводниковыми.) Электрические свойства гибридных систем описываются характерной для нанотрубок моделью электронной жидкости Луттинджера с типичной для нанотрубок высокой проводимо-

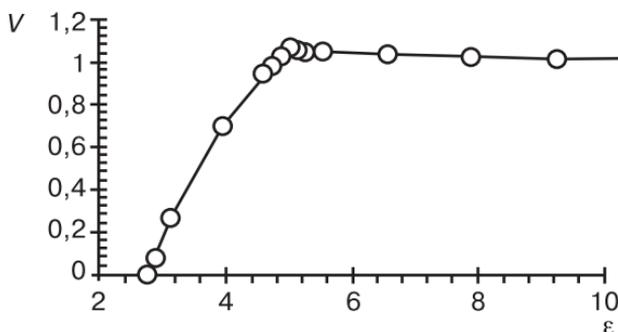


Рис. 256. Зависимость минимальной оптической щели от параметра барьера ϵ_m для нанотрубки (13, 0) [346]

стью $0,2 e^2/h$ [345]. Все это свидетельствует о том, что перенос электронов осуществляется по металлическим нанотрубкам, а не по объему кристаллической матрицы [345].

2.6.5. Двустенные нанотрубки

Двустенные углеродные нанотрубки состоят из двух концентрических цилиндрических графеновых слоев с сильной ковалентной связью между атомами углерода внутри каждого слоя и слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между слоями. Это простейший и потому имеющий важное значение с точки зрения теории, эксперимента и возможного практического использования случай многостенных нанотрубок. В частности, для наноэлектроники двустенные углеродные нанотрубки типа «металл@полупроводник» интересны тем, что они являются молекулярными аналогами проводящих коаксиальных кабелей, покрытых изолирующей оболочкой, а нанотрубки «полупроводник@металл» представляют собой молекулярные аналоги конденсаторов [347–349]. В некоторых случаях двустенные углеродные нанотрубки могут обладать повышенными эмиссионными или механическими свойствами по сравнению с одностенными, например, в тех случаях, когда необходим более высокий эмиссионный ток или повышенная механическая жесткость нанотрубки [350]. Неудивительно, что вопросам получения двустенных нанотрубок и определения их свойств уделяется большое внимание. Такие трубки получают с помощью так называемого «as the arc discharge»-метода [351, 352], химическим осаждением из пара [353, 354], а также плавлением и слиянием

молекул фуллерена, инкапсулированных в одностенную нанотрубку [355, 356]. При этом выход двустенных нанотрубок может достигать более 95% [357]. Структура двустенных углеродных нанотрубок может быть определена методами спектроскопии комбинационного рассеяния и электронной микроскопии высокого разрешения [358–360]: индексы $(n_1, n_2)@(n'_1, n'_2)$ определяются по частотам дышащих радиальных мод в спектрах КР, а взаимное расположение атомов внутренней и внешней нанотрубок — с помощью электронной микроскопии. Межслоевое расстояние в двустенных нанотрубках не постоянно, оно варьируется в интервале от 3,4 Å (расстояние между слоями в графите) до 4,1 Å [358]. Электронная структура индивидуальных двустенных нанотрубок была изучена методами оптического поглощения и эмиссии, а также с помощью спектроскопии фотолюминесценции с разрешением по времени, и эти экспериментальные данные указывают на то, что межслоевое взаимодействие оказывает сильное влияние на оптические межзонные переходы в двустенных нанотрубках [360, 361].

Теоретическим исследованиям влияния межслоевого взаимодействия на свойства двустенных нанотрубок уделялось большое внимание начиная 1993 г., когда были выполнены простейшие π -электронные расчеты зонной структуры двустенных нанотрубок металл@металл типа «кресло» $(5, 5)@(10, 10)$ и «зигзаг» $(9, 0)@(18, 0)$ и металл@полупроводник $(9, 0)@(17, 0)$ и $(10, 0)@(18, 0)$ и было показано, что в пределе слабого межслоевого взаимодействия полупроводниковые и металлические свойства индивидуальных одностенных нанотрубок должны сохраняться [347]. Позднее эффекты межслоевого взаимодействия в двустенных нанотрубках изучались с помощью параметрического метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), матричные элементы в котором были выбраны на основании расчетов *ab initio* более простых структур [362, 363]. Для структуры $(5, 5)@(10, 10)$ с двумя трубками типа «кресло» было предсказано, что вращательные колебательные движения компонентов двустенной нанотрубки могут приводить к периодическому раскрытию и схлопыванию псевдощели в области уровня Ферми вследствие понижения симметрии системы. В нанотрубке $(9, 0)@(18, 0)$ с компонентами типа «зигзаг» с полуметаллическими одностенными трубками из-за межслоевого взаимодействия образуется щель шириной 30 мэВ, а в полупроводниковой нанотрубке $(8, 0)@(17, 0)$ шири-

на щели уменьшена на 0,1 эВ [363]. Зонная структура (5, 5)@(10, 10) в области уровня Ферми, вычисленная методом псевдопотенциала в базисе из плоских волн [364], в целом, согласуется с данными метода ЛКАО [362, 363]. С использованием методики многократного рассеяния вычислен баллистический транспорт в двустенной нанотрубке (10, 10)@(15, 15) конечной длины и показано, что межслоевое взаимодействие может блокировать некоторые каналы поперечного переноса электронов между стенками [365]. Для нанотрубок от (4, 0)@(13, 0) до (3, 3)@(8, 8) малого диаметра (до 1 нм) самосогласованным методом псевдопотенциала предсказаны значительный электростатический перенос заряда между стенками и его влияние на работу выхода электронов из внутренней и внешней трубок [366]. Наконец, с явным учетом цилиндрической геометрии двустенных нанотрубок в приближении локальной плотности была предложена модель их электронной структуры, в которой точечные заряды остовов C^{4+} в ячеечной структуре слоев заменяли бесструктурным заряженным слоем с равномерным распределением заряда [367].

Поскольку получение как можно более точной информации о зонной структуре двустенных углеродных нанотрубок необходимо, в частности, для прикладных исследований, в работах [366, 369] был разработан вариант метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) для изучения электронного строения двустенных нанотрубок. Рассмотрим его детально.

2.6.5.1. Метод расчета

2.6.5.1.1. Электронный потенциал

Электронный потенциал двустенной нанотрубки отличается от потенциала одностенной нанотрубки. Соответственно будем полагать, что атомы двустенной нанотрубки заключены между двумя непроницаемыми для электронов, бесконечными цилиндрическими потенциальными барьерами Ω_{b1} и Ω_{a2} , за которыми располагается область вакуума Ω_v (рис. 257).

Цилиндрические потенциальные барьеры Ω_{a1} и Ω_{b2} на внешней стороне внутренней трубки и внутренней стороне внешней трубки проницаемы, благодаря чему возможен туннельный обмен электронами между компонентами двустенной углеродной нанотрубки. Радиусы этих барьеров a_1 , b_1 и a_2 , b_2 были выбраны как в одностенных нанотрубках, а число базис-

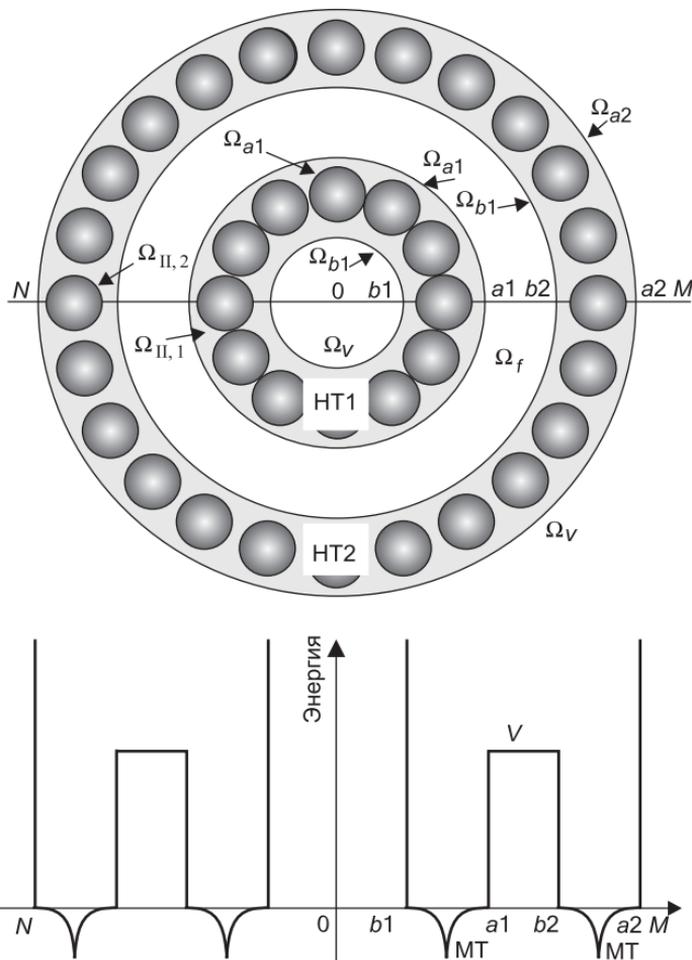


Рис. 257. Схема поперечного сечения двустенной нанотрубки (вверху) и электронный потенциал вдоль линии NOM (внизу): HT_1 и HT_2 — внутренняя и внешняя нанотрубки; $\Omega_{II,1}$, $\Omega_{II,2}$ — межсферные области этих трубок; Ω_{a1} и Ω_{a2} — маффин-тин (МТ) области трубок 1 и 2 соответственно; Ω_{b1} , Ω_{a2} — внутренний и внешний цилиндрические непроницаемые потенциальные барьеры между двустенной нанотрубкой и областями вакуума Ω_v ; V_f — потенциальная энергия в Ω_f -области, ограниченной цилиндрическими потенциальными барьерами Ω_{a1} и Ω_{b2}

ных функций в расчетах двустенных нанотрубок достигало 1100, т. е. было примерно в два раза больше, чем в одностенных, что обеспечивало сходимость энергий всех уровней валентной и низколежащих уровней зоны проводимости.

Потенциал V_f межслоевой области Ω_f считается постоянным, является в этой модели единственным свободным параметром и выбирается с учетом данных по зонной структуре графита. В графите межслоевое взаимодействие расщепляет и сдвигает зоны приблизительно на 1–2 эВ. Вычисления трехмерного графита в МТ-приближении и в методе полного потенциала показывают, что возмущения валентных π - и σ -зон равны 2–4 эВ и 0,5–1 эВ соответственно [370]. В двустенной углеродной нанотрубке с таким же межслоевым расстоянием расщепления зон и их сдвиги будут меньше приблизительно наполовину из-за того, что в графите каждый графеновый слой взаимодействует с двумя ближайшими слоями, а в двустенной углеродной нанотрубке учитывается только одно межслоевое взаимодействие. Кроме того, можно ожидать дополнительного уменьшения эффектов межслоевого взаимодействия в двустенных углеродных нанотрубках по сравнению с графитом из-за гибридизации π - и σ -состояний, возникающей вследствие кривизны нанотрубок. Поэтому потенциал V_f , единый для всех двустенных углеродных нанотрубок, выбирается так, чтобы расщепления и сдвиги уровней в нанотрубке (5, 5)@(10, 10) равнялись в среднем 0,5 эВ, а межслоевое расстояние в этой двустенной углеродной нанотрубке (3,4 Å) было таким же, как в графите. В развитом подходе электронный спектр двустенной нанотрубки описывается свободным движением электрона в межатоном пространстве двух цилиндрических слоев, электронным рассеянием на МТ-сферах и электронным туннелированием сквозь классически непроницаемую межслоевую область Ω_f .

2.6.5.1.2. Базисные функции

В межсферной области нанотрубок и классически непроницаемой области между нанотрубками волновые функции представляют собой решения уравнения (52) Шрёдингера для свободного движения электронов, но потенциал $U(R)$ в данном случае принимает более сложную форму:

$$U(R) = \begin{cases} 0, & b_1 \leq R \leq a_1, b_2 \leq R \leq a_2 \\ \infty, & R < b_1, R > a_2 \\ V_f, & a_1 \leq R \leq b_2 \end{cases} . \quad (170)$$

Из-за цилиндрической симметрии потенциала $U(R)$ решение уравнения снова представляется в следующем виде:

$$\Psi(Z, \Phi, R) = \Psi_P(Z) \Psi_M(\Phi) \Psi_{MN}(R),$$

а функция $\Psi_{|M|N}(R)$ описывает теперь радиальное движение электрона в межсферных областях $\Omega_{II, j}$ двух трубок $j = (1, 2)$ и в классически запрещенной области Ω_f . В области $\Omega_{II, j}$ $U(R) = 0$, уравнение (56) принимает вид уравнения Бесселя, и его решения представляются линейной комбинацией цилиндрических функций Бесселя первого J_M и второго Y_M рода:

$$\Psi_{II, |M|, N}^j(R) = C_{M, N}^{J, j} J_M(\kappa_{|M|, N} R) + C_{M, N}^{Y, j} Y_M(\kappa_{|M|, N} R),$$

$$j = 1, 2. \quad (171)$$

В области Ω_f $U(R) = V_f$, и $\Psi_{f, |M|, N}(R)$ должны удовлетворять уравнению

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{d}{dR} - (V_f - \kappa_{|M|, N}^2) - \frac{M^2}{R^2} \right] \Psi_{f, |M|, N}(R) = 0. \quad (172)$$

Рассчитаем далее электронные энергетические уровни двустенной нанотрубки, расположенные ниже потенциала V_f классической запрещенной области. В случае $V_f > \kappa_{|M|, N}^2$ уравнение (172) — это модифицированное уравнение Бесселя. Решение этого уравнения представляется линейной комбинацией модифицированных функций Бесселя первого K_M и второго I_M рода:

$$\Psi_{f, |M|, N}(R) = C_{M, N}^K K_M(\kappa_{|M|, N}^f R) + C_{M, N}^I I_M(\kappa_{|M|, N}^f R), \quad (173)$$

где $\kappa_{|M|, N}^f = (V_f - \kappa_{|M|, N}^2)^{1/2}$.

Функция $\Psi_{II, f, |M|, N}(R)$ должна обращаться в нуль на внутреннем и внешнем барьерах двустенной нанотрубки, т. е. при $R = b_1$ и $R = a_2$:

$$C_{M, N}^{J, 1} J_M(\kappa_{|M|, N} b_1) + C_{M, N}^{Y, 1} Y_M(\kappa_{|M|, N} b_1) = 0, \quad (174)$$

$$C_{M, N}^{J, 2} J_M(\kappa_{|M|, N} a_2) + C_{M, N}^{Y, 2} Y_M(\kappa_{|M|, N} a_2) = 0, \quad (175)$$

быть непрерывной и дифференцируемой на границах между трубками при $R = a_1$ и $R = b_2$:

$$\begin{aligned} C_{M,N}^{J,1} J_M(\kappa_{|M|,N} a_1) + C_{M,N}^{Y,1} Y_M(\kappa_{|M|,N} a_1) = \\ = C_{M,N}^K K_M(\kappa_{|M|,N}^f a_1) + C_{M,N}^I I_M(\kappa_{|M|,N}^f a_1), \end{aligned} \quad (176)$$

$$\begin{aligned} C_{M,N}^{J,2} J_M(\kappa_{|M|,N} b_2) + C_{M,N}^{Y,2} Y_M(\kappa_{|M|,N} b_2) = \\ = C_{M,N}^K K_M(\kappa_{|M|,N}^f b_2) + C_{M,N}^I I_M(\kappa_{|M|,N}^f b_2), \end{aligned} \quad (177)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{|M|,N} \left[C_{M,N}^{J,1} J_M(\kappa_{|M|,N} a_1) + C_{M,N}^{Y,1} Y_M(\kappa_{|M|,N} a_1) \right] = \\ = \kappa_{|M|,N}^f \left[C_{M,N}^K K_M(\kappa_{|M|,N}^f a_1) + C_{M,N}^I I_M(\kappa_{|M|,N}^f a_1) \right], \end{aligned} \quad (178)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{|M|,N} \left[C_{M,N}^{J,2} J_M(\kappa_{|M|,N} b_2) + C_{M,N}^{Y,2} Y_M(\kappa_{|M|,N} b_2) \right] = \\ = \kappa_{|M|,N}^f \left[C_{M,N}^K K_M(\kappa_{|M|,N}^f b_2) + C_{M,N}^I I_M(\kappa_{|M|,N}^f b_2) \right], \end{aligned} \quad (179)$$

и нормированной:

$$\int_{b_1}^{a_2} \left| \Psi_{\Pi f, |M|, N}(R) \right|^2 R dR = 1. \quad (180)$$

Из семи уравнений (174)–(180) можно рассчитать значения $C_{M,N}^{J,j}$ и $C_{M,N}^{Y,j}$ ($j = 1, 2$), $C_{M,N}^K$, $C_{M,N}^I$ и $\kappa_{|M|,N}$.

Итак, в областях $\Omega_{\Pi, 1}$, $\Omega_{\Pi, 2}$ и Ω_f форма базисной функции $\Psi_{\Pi f, PMN}$ окончательно определена. В межсферных областях $\Omega_{\Pi, 1}$ и $\Omega_{\Pi, 2}$ двустенной нанотрубки, цилиндрическая волна $\Psi_{\Pi f, PMN}(Z, \Phi, R)$ имеет такую же аналитическую форму линейной комбинации функций J_M и Y_M (59), как и в случае изолированной одностенной нанотрубки, только уравнения (60)–(63) для $\kappa_{|M|,N}$, $\tilde{N}_{M,N}^{J,j}$ и $\tilde{N}_{M,N}^{Y,j}$ меняются на (174)–(180). Внутри МТ-сфер α трубки j выражение для ЛПЦВ Ψ_{PMN} двойной трубки, как обычно, разлагается в ряд по сферическим гармоникам Y_{lm} :

$$\begin{aligned} \Psi_{I, j\alpha, PMN}(\rho, \theta, \varphi) = \\ = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left[A_{lm, j\alpha} u_{l, j\alpha}(E_{l, j\alpha}, \rho) + B_{lm, j\alpha} u_{l, j\alpha}(E_{l, j\alpha}, \rho) \right] Y_{lm}(\hat{\rho}). \end{aligned} \quad (181)$$

Как цилиндрическая волна $\Psi_{II, PMN}$, так и сферически симметричная часть $\Psi_{I, j\alpha, PMN}$ присоединенной цилиндрической волны в МТ-областях для двустенной нанотрубки имеют тот же самый вид, что и для составляющих трубок. Поэтому выражения для коэффициентов сшивки $A_{lm, j\alpha}$ и $B_{lm, j\alpha}$ будут такими же, как для одностенных нанотрубок j :

$$A_{lm, j\alpha} = r_{j\alpha}^2 D_{lm, j\alpha}^{PMN} a_{lm, j\alpha}^{PMN}(r_{j\alpha}),$$

$$B_{lm, j\alpha} = r_{j\alpha}^2 D_{lm, j\alpha}^{PMN} b_{lm, j\alpha}^{PMN}(r_{j\alpha}).$$

Таким образом, при $b_1 < R < a_1$ и $b_2 < R < a_2$ присоединенная цилиндрическая волна имеет ту же аналитическую форму, что и для изолированных одностенных нанотрубок, а в классически запрещенной области Ω_f она принимает следующий вид:

$$\Psi_{MNP}(Z, \Phi, R) = e^{i(k+kp)Z} e^{iM\Phi} \left[C_{M, N}^K K_M \left(\kappa_{|M|, N}^f R \right) + C_{M, N}^I I_M \left(\kappa_{|M|, N}^f R \right) \right]. \quad (182)$$

2.6.5.1.3. Интегралы перекрывания и гамильтониана

Интеграл $\langle \Psi_{P_2 M_2 N_2} | \Psi_{P_1 M_1 N_1} \rangle$ от произведения цилиндрических волн по элементарной ячейке области Ω равен интегралу от произведения $\Psi_{II, f P_2 M_2 N_2}^*$ и $\Psi_{II, f P_1 M_1 N_1}^*$ по межсферным областям $\Omega_{II, 1}$ и $\Omega_{II, 2}$ и классически запрещенной области Ω_f плюс сумма интегралов от сферически симметричных частей $\Psi_{I, j\alpha, P_2 M_2 N_2}^*$ и $\Psi_{I, j\alpha, P_1 M_1 N_1}^*$ по МТ-областям:

$$\int_{\Omega} \Psi_{P_2 M_2 N_2}^* \Psi_{P_1 M_1 N_1} dV = \int_{\Omega_{II, 1} + \Omega_{II, 2} + \Omega_f} \Psi_{II, f P_2 M_2 N_2}^* \Psi_{II, f P_1 M_1 N_1} dV + \sum_{j=1,2} \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{j\alpha}} \Psi_{I, j\alpha, P_2 M_2 N_2}^* \Psi_{I, j\alpha, P_1 M_1 N_1} dV. \quad (183)$$

Интеграл по области $\Omega_{II, 1} + \Omega_{II, 2} + \Omega_f$ равен интегралу по области Ω минус сумма по МТ-областям. Из-за того, что цилиндрические волны, как решения уравнения Шредингера, являются ортонормированными функциями, интеграл по области Ω

равен произведению δ -функции. В результате последнее уравнение принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{P_2 M_2 N_2} | \Psi_{P_1 M_1 N_1} \rangle = & \\ = \delta_{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} - \sum_{j=1,2} \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{j\alpha}} \Psi_{\text{II}, P_2 M_2 N_2}^* \Psi_{\text{II}, P_1 M_1 N_1} dV + & \\ + \sum_{j=1,2} \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{j\alpha}} \Psi_{\text{I}, j\alpha, P_2 M_2 N_2}^* \Psi_{\text{I}, j\alpha, P_1 M_1 N_1} dV. & \end{aligned} \quad (184)$$

Поскольку как цилиндрическая волна $\Psi_{\text{II}, PMN}$, так и сферически симметричная часть $\Psi_{\text{II}, j\alpha, PMN}$ присоединенной цилиндрической волны в МТ-областях имеет тот же вид, что и для составляющих ее одностенных трубок, выражение для интеграла перекрывания (112), полученное для одностенной нанотрубки, может быть непосредственно переписано на случай двустенной нанотрубки:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{P_2 M_2 N_2} | \Psi_{P_1 M_1 N_1} \rangle = \delta_{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} - & \\ - \frac{1}{c} (-1)^{M_2 + M_1} \sum_{j=1,2} \sum_{\alpha} \exp \left\{ i \left[(k_{P_1} - k_{P_2}) Z_{j\alpha} + (M_1 - M_2) \Phi_{j\alpha} \right] \right\} \times & \\ \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{M_2, N_2}^{J, j} J_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_{j\alpha} \right) + C_{M_2, N_2}^{Y, j} Y_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|, N_2} R_{j\alpha} \right) \right] \times & \\ \times \left[C_{M_1, N_1}^{J, j} J_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_{j\alpha} \right) + C_{M_1, N_1}^{Y, j} Y_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|, N_1} R_{j\alpha} \right) \right] \times & \\ \times \left\{ I_{3, j\alpha}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} - r_{j\alpha}^4 \sum_{l=|m|}^{\infty} \frac{(2l+1)[(l-|m|)!]}{2[(l-|m|)!]} S_{lm, j\alpha}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} \left(r_{j\alpha} \right) \right\}. & \end{aligned} \quad (185)$$

Аналогично для матричных элементов гамильтониана имеем:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \Psi_{P_2 M_2 N_2}^* \hat{H} \Psi_{P_1 M_1 N_1} dV = \int_{\Omega_{\text{II}, 1} + \Omega_{\text{II}, 2} + \Omega_f} \Psi_{\text{II}, f P_2 M_2 N_2}^* \hat{H} \Psi_{\text{II}, f P_1 M_1 N_1} dV + & \\ + \sum_{j=1,2} \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{j\alpha}} \Psi_{\text{I}, j\alpha, P_2 M_2 N_2}^* \hat{H}_{\text{MT}} \Psi_{\text{I}, j\alpha, P_1 M_1 N_1} dV. & \end{aligned} \quad (186)$$

В Ω -области цилиндрическая волна $\Psi_{\Pi f, PMN}$ описывается решением уравнения Шредингера с энергией $K_p^2 + \kappa_{|M|,N}^2$. В результате последнее выражение можно записать как

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{P_2 M_2 N_2} | \hat{H} | \Psi_{P_1 M_1 N_1} \rangle = & \\ = & \left(K_{P_2} K_{P_1} + \kappa_{|M_2|,N_2} \kappa_{|M_1|,N_1} \right) \delta_{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} - \\ - & \sum_{j=1,2} \sum_{\alpha} \int_{\Omega} \Psi_{\Pi, P_2 M_2 N_2}^* (-\Delta) \Psi_{\Pi, P_1 M_1 N_1} dV + \\ + & \sum_{j=1,2} \sum_{\alpha} \int_{\Omega} \Psi_{I, j\alpha, P_2 M_2 N_2}^* \hat{H}_{MT} \Psi_{I, j\alpha, P_1 M_1 N_1} dV. \end{aligned} \quad (187)$$

Окончательное выражение для матричных элементов гамильтониана теперь легко получается обобщением аналогичного выражения для одностенной нанотрубки (130):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{P_2 M_2 N_2} | \hat{H} | \Psi_{P_1 M_1 N_1} \rangle = & \\ = & \left(K_{P_2} K_{P_1} + \kappa_{|M_2|,N_2} \kappa_{|M_1|,N_1} \right) \delta_{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} - \\ - & \frac{1}{c} (-1)^{M_2 + M_1} \sum_{j=1,2} \sum_{\alpha} \exp \left\{ i \left[(k_{P_1} - k_{P_2}) Z_{j\alpha} + (M_1 - M_2) \Phi_{j\alpha} \right] \right\} \times \\ \times & \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{M_2, N_2}^{J, j} J_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|,N_2} R_{j\alpha} \right) + C_{M_2, N_2}^{Y, j} Y_{m-M_2} \left(\kappa_{|M_2|,N_2} R_{j\alpha} \right) \right] \times \\ \times & \left[C_{M_1, N_1}^{J, j} J_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|,N_1} R_{j\alpha} \right) + C_{M_1, N_1}^{Y, j} Y_{m-M_1} \left(\kappa_{|M_1|,N_1} R_{j\alpha} \right) \right] \times \\ \times & \left\{ K_{P_2} K_{P_1} I_{3, j\alpha}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} + \kappa_{|M_2|,N_2} \kappa_{|M_1|,N_1} I_{3, j\alpha}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} + \right. \\ + & m_4^2 I_{4, j\alpha}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} - r_{j\alpha}^4 \sum_{l=|m|}^{\infty} \frac{(2l+1)[(l-|m|)!]}{2[(l+|m|)!]} \times \\ \times & \left. \left[E_{l, j\alpha} S_{lm, j\alpha}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} (r_{j\alpha}) + \gamma_{lm, j\alpha}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} (r_{j\alpha}) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (188)$$

Отметим, что электронную структуру двустенной нанотрубки можно описать как состоящую из зонных структур двух ее одностенных нанотрубок. Действительно, для собственных значений $\Psi_{nk}(\mathbf{r})$ можно вычислить вероятности $w_{j,nk}$ и $w_{f,nk}$ обнару-

жения электронов в области нанотрубки j и в классически непроницаемой области:

$$\begin{aligned}
 w_{j,nk} &= \\
 &= \sum_{PMN} |c_{nk, PMN}|^2 \frac{(C_{M,N}^{J,j})^2 + (C_{M,N}^{Y,j})^2}{\sum_{j=1,2} \left[(C_{M,N}^{J,j})^2 + (C_{M,N}^{Y,j})^2 \right] + (C_{M,N}^I)^2 + (C_{M,N}^K)^2}, \\
 & \qquad \qquad \qquad j = 1, 2, \quad (189)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 w_{f,nk} &= \\
 &= \sum_{PMN} |c_{nk, PMN}|^2 \frac{(C_{M,N}^I)^2 + (C_{M,N}^K)^2}{\sum_{i=1,2} \left[(C_{M,N}^{J,i})^2 + (C_{M,N}^{Y,i})^2 \right] + (C_{M,N}^I)^2 + (C_{M,N}^K)^2}. \\
 & \qquad \qquad \qquad (190)
 \end{aligned}$$

При высоком барьере V_f и, соответственно, слабом межслоевом взаимодействии вероятности $w_{j,nk}$ принимают значения близкие 0 или 1 для разных дисперсионных кривых и практически не зависят от волнового вектора k . Они либо больше 0,99, либо меньше 0,01. Следовательно, каждая дисперсионная кривая $E_{j,n}(k)$ двустенной нанотрубки может быть охарактеризована номером трубки j , на которой в основном локализованы электроны данной зоны. Зонные структуры двустенных нанотрубок могут представляться двумя структурами, соответствующими состояниям внутренней и внешней трубок. Полная зонная структура двустенной нанотрубки будет являться суперпозицией зонных структур основной и оболочечной трубок.

2.6.5.2. Результаты расчета

2.6.5.2.1. Полупроводниковые двустенные нанотрубки

Сначала рассмотрим полупроводниковые двустенные нанотрубки типа «зигзаг». Мы вычислили полную зонную структуру и плотности состояний в области уровня Ферми для двадцати чистых (т. е. без примесей) полупроводниковых нанотрубок $(n, 0)@(n', 0)$ с $10 \leq n \leq 23$ и $19 \leq n' \leq 32$. При этом опустили металлические структуры, для которых n или n' делится на 3 без остатка, и рассмотрели двустенные нанотрубки с расстояниями между слоями от 3,2 до 3,7 Å.

Напомним, что полупроводниковые нанотрубки $(n, 0)$ бывают двух типов — условно широкозонные и узкозонные — в зависимости от остатка при делении n на 3. Если в остатке будет 1 ($n \bmod 3 = 1$), то нанотрубка широкозонная, а если 2 ($n \bmod 3 = 2$), то узкозонная (при близких значениях диаметров ширина запрещенной зоны у широкозонных нанотрубок приблизительно в два раза больше, чем в узкозонных). Как будет видно из дальнейшего анализа, зависимость свойств полупроводниковых нанотрубок от величины остатка при делении n на 3 проявляется и в электронных уровнях двустенных нанотрубок.

На рис. 258 и 259 представлен типичный пример результатов вычислений зонной структуры и плотностей состояний двустенных полупроводниковых нанотрубок, а в табл. 1 и 2 — энергетические уровни, минимальные щели E_{11} и сдвиги ΔE_{11} этих щелей в результате межслоевого взаимодействия в двустенных нанотрубках.

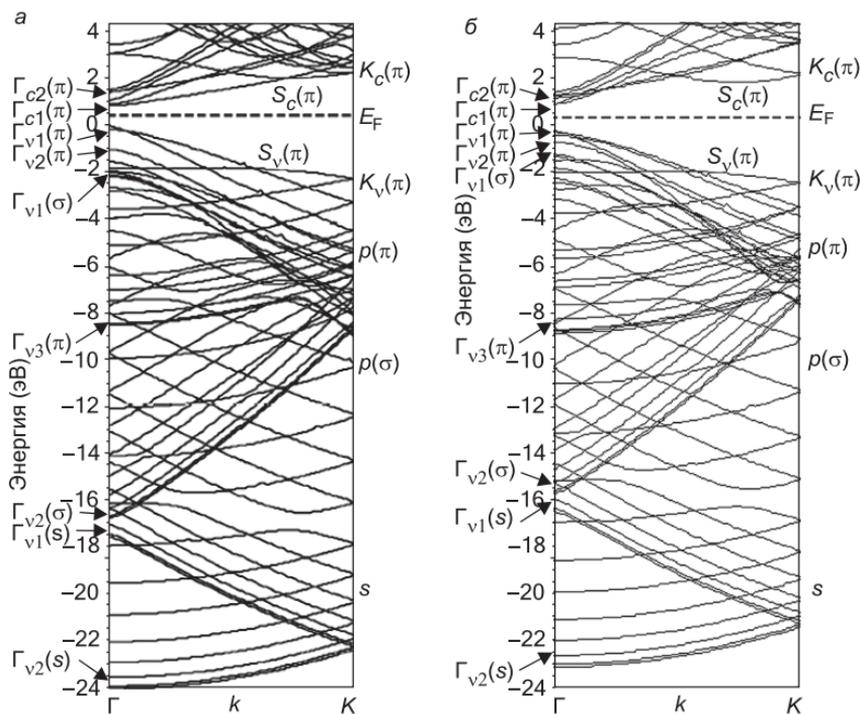


Рис. 258. Зонные структуры: *a, б* — изолированной одностенной нанотрубки (13, 0) и этой же нанотрубки, но расположенной внутри нанотрубки (22, 0) (*б*); *в, г* — изолированной одностенной нанотрубки (22, 0) и этой же нанотрубки, когда внутри нее расположена нанотрубка (13, 0) [368, 369]

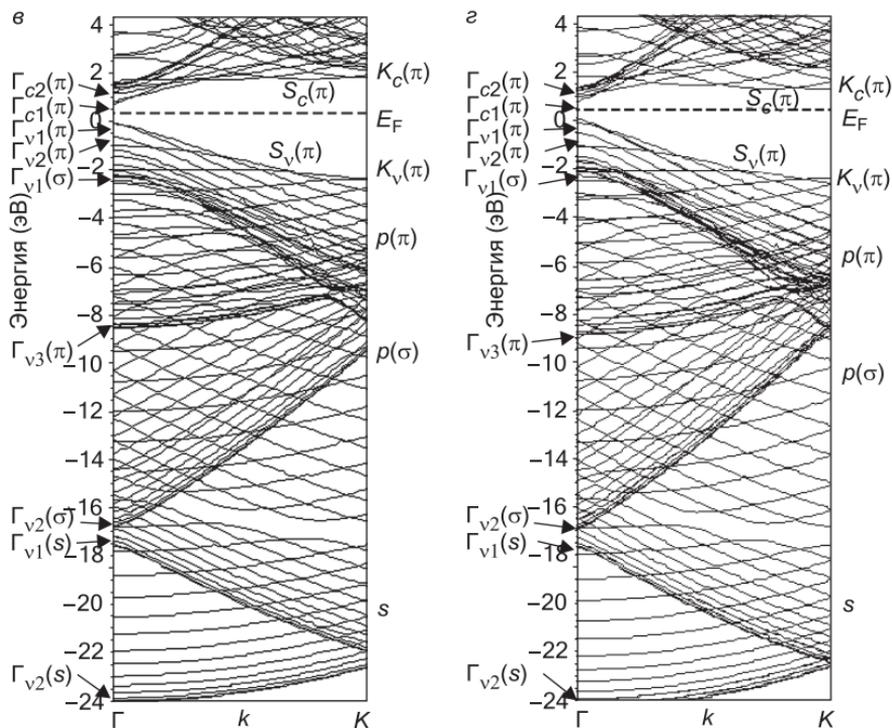


Рис. 258. (окончание)

Зонную структуру и плотности состояний в области уровня Ферми одностенной нанотрубки (13, 0) и (22, 0) можно сравнить с аналогичными данными для остовой (13, 0) и оболочечной (22, 0) нанотрубок в системе двойной нанотрубки (см. рис. 258 и 259). В двустенной нанотрубке (13, 0)@(22, 0) как внутренняя, так и внешняя нанотрубки принадлежат ряду ($n \bmod 3 = 1$), минимальная оптическая щель (0,83 эВ) меньше по диаметру одностенной нанотрубки (13, 0) больше такой щели (0,76 эВ) нанотрубки большего диаметра (22, 0), что согласуется с простым приближенным уравнением $E_{11} \sim d^{-1}$, известным из π -электронных вычислений зонной структуры одностенных нанотрубок. Наши вычисления показывают, что минимальная оптическая щель E_{11} нанотрубки (13, 0) увеличивается на 0,19 эВ, а нанотрубки (22, 0) уменьшается на 0,19 эВ после образования двустенной структуры, что, безусловно, должно учитываться при конструировании электронных устройств на двустенных нанотрубках. Из кривых плотностей состояний в области уровня

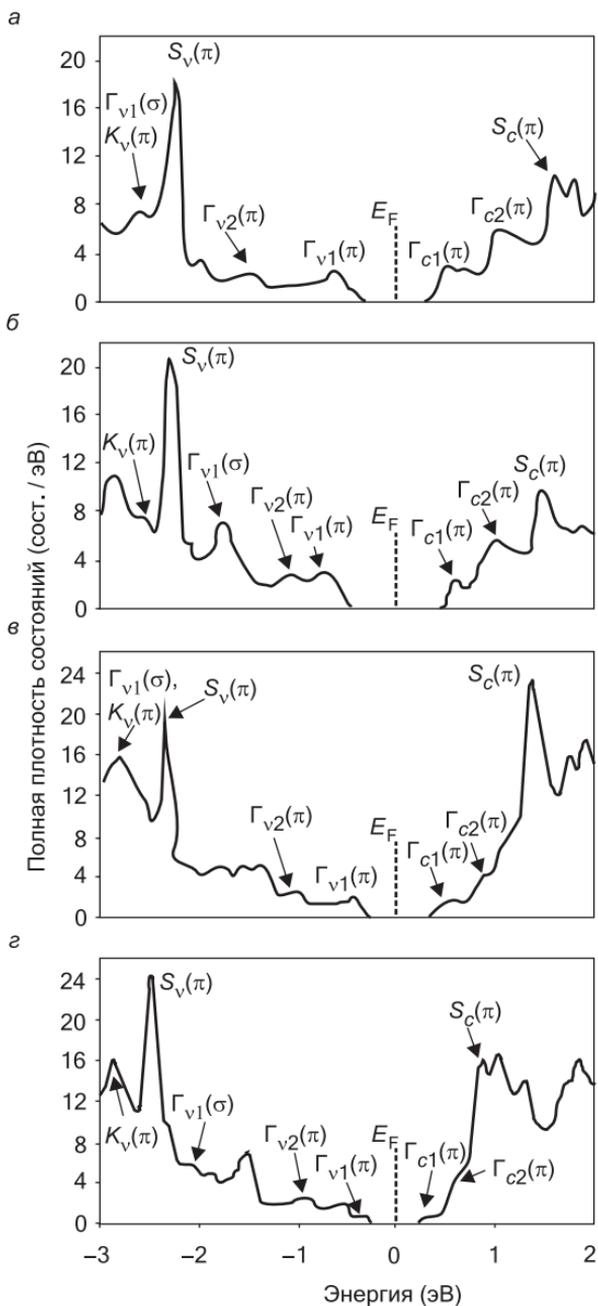


Рис. 259. Плотности состояний в области vicinity уровня Ферми: *a* — одностенная нанотрубка (13, 0); *б* — остовная нанотрубка (13, 0), помещенная в трубку (22, 0); *в* — одностенная нанотрубка (22, 0); *г* — внешняя нанотрубка (22, 0) с расположенной внутри нее трубкой (13, 0) [368, 369]

Таблица 1. Энергетические уровни одностенных нанотрубок (13, 0) и (22, 0) и уровни этих же нанотрубок в двойной нанотрубке (13, 0)@(22, 0)

Уровень	Энергия, эВ			
	(13, 0) одностенная	(13, 0) внутренняя в двустенной	(22, 0) одностенная	(22, 0) внешняя в двустенной
$\Gamma_{c2}(\pi)$	0,95	0,79	0,81	0,53
$\Gamma_{c1}(\pi)$	0,41	0,51	0,37	0,29
$\Gamma_{v1}(\pi)$	-0,42	-0,50	-0,38	-0,28
$\Gamma_{v2}(\pi)$	-1,42	-0,75	-0,99	-0,89
$\Gamma_{v1}(\sigma)$	-2,35	-2,52	-2,53	-2,27
$\Gamma_{v3}(\pi)$	-8,74	-8,89	-8,79	-9,05
$\Gamma_{v2}(\sigma)$	-17,12	-15,48	-16,89	-16,88
$\Gamma_{v1}(s)$	-17,50	-16,10	-17,29	-17,19
$\Gamma_{v2}(s)$	-24,01	-22,63	-24,05	-24,10
$\Gamma_c(\pi)$	1,55	1,45	1,36	0,83
$\Gamma_v(\pi)$	-2,22	-2,25	-2,32	-2,43
$K_c(\pi)$	1,79	1,77	1,46	1,83
$K_v(\pi)$	-2,65	-2,67	-2,68	-2,74

Ферми видно, что имеет место аналогичное уменьшение энергетического сдвига второй щели E_{22} на 0,3 и 0,4 эВ в случае нанотрубок (13, 0) и (22, 0) соответственно. Межслоевое взаимодействие приводит к более сильному возмущению зонной структуры внутренней нанотрубки по сравнению с внешней. Например, при формировании двустенной нанотрубки (13, 0)@(22, 0) ширина валентной зоны $E_v = E_F - E(\Gamma_{2vs})$ нанотрубки (13, 0) уменьшается на 1,40 эВ, а нанотрубки (22, 0) только на 0,04 эВ. Причина этого в том, что дополнительное пространство, расположенное между барьерами Ω_{b2} и Ω_{a2} и доступное для электро-

Таблица 2. Минимальная энергетическая щель E_{11} остовной (внутренней) и оболочечной (внешней) трубок в двойной нанотрубке и сдвиги щелей ΔE_{11} после образования двустенной нанотрубки

Двустенная нанотрубка	E_{11} , эВ		ΔE_{11} , эВ	
	внутренняя	внешняя	внутренняя	внешняя
(10, 0)@(19, 0)	0,64	0,65	0,32	-0,15
(10, 0)@(20, 0)	0,63	0,53	0,32	0,07
(10, 0)@(19, 0)	0,64	0,65	0,32	-0,15
(10, 0)@(20, 0)	0,63	0,53	0,32	0,07
(11, 0)@(19, 0)	0,71	0,65	0,39	-0,16
(11, 0)@(20, 0)	0,71	0,53	0,39	0,07
(13, 0)@(22, 0)	1,02	0,55	0,19	-0,19
(13, 0)@(23, 0)	1,02	0,50	0,19	0,15
(14, 0)@(22, 0)	0,70	0,56	0,14	-0,19
(14, 0)@(23, 0)	0,70	0,50	0,14	0,15
(16, 0)@(25, 0)	0,94	0,52	0,04	-0,18
(16, 0)@(26, 0)	0,93	0,48	0,04	0,07
(17, 0)@(25, 0)	0,45	0,52	-0,05	-0,18
(17, 0)@(26, 0)	0,45	0,48	-0,05	0,07
(19, 0)@(28, 0)	0,76	0,46	-0,05	-0,20
(19, 0)@(29, 0)	0,76	0,46	-0,05	0,07
(20, 0)@(28, 0)	0,42	0,46	-0,05	-0,20
(20, 0)@(29, 0)	0,42	0,46	-0,05	0,07
(22, 0)@(31, 0)	0,75	0,40	0,00	-0,22
(23, 0)@(31, 0)	0,40	0,40	0,06	-0,22

нов внутренней нанотрубки (13, 0), примерно в два раза больше по сравнению с новой доступной областью между барьерами Ω_{b1} и Ω_{a1} в случае внешней нанотрубки (22, 0).

В двустенной нанотрубке (14, 0)@(22, 0) внутренняя нанотрубка принадлежит ряду ($n \bmod 3 = 2$). Здесь щель внутренней одностенной нанотрубки (14, 0), равная 0,42 эВ, меньше, чем щель внешней одностенной нанотрубки (22, 0) ряда ($n \bmod 3 = 1$), что противоречит простому уравнению $E_{11} \sim d^{-1}$ метода Хюккеля. Из-за межтрубочного взаимодействия щель внутренней трубки увеличивается на 0,14 эВ, а внешней уменьшается на 0,19 эВ (см. табл. 2). В двустенных нанотрубках (13, 0)@(22, 0) и (14, 0)@(22, 0) для остовной и оболочечной трубок сдвиги щелей ΔE_{11} , вызванные межслоевым взаимодействием, направлены в противоположных направлениях: значения ΔE_{11} положительны и отрицательны для внутренних и внешних нанотрубок соответственно.

В двустенной нанотрубке (13, 0)@(23, 0) с широкой щелью внутренней и узкой щелью внешней нанотрубок сдвиги щелей двух трубок ΔE_{11} составляют 0,19 и 0,15 эВ (т. е. почти равны) и положительны. Это же справедливо для структуры (14, 0)@(23, 0), в которой обе нанотрубки принадлежат ряду ($n \bmod 3 = 2$) с узкой щелью; здесь ΔE_{11} равно 0,14 и 0,15 эВ для остовной и оболочечной нанотрубки, соответственно.

Стоит отметить, что, независимо от типа внутренней трубки, энергетическая щель E_{11} внешней трубки возрастает на 0,15–0,22 эВ в том случае, когда трубка принадлежит ряду ($n \bmod 3 = 2$). С другой стороны, для внешней трубки, принадлежащей ряду ($n \bmod 3 = 1$), сдвиг щели ΔE_{11} всегда отрицателен:

$$-0,15 \leq \Delta E_{11} \leq -0,15 \text{ эВ.}$$

В обоих случаях сдвиги ΔE_{11} слабо осциллируют при переходе к трубкам большего диаметра. Для внутренних трубок величина сдвига ΔE_{11} напрямую зависит от диаметра d . Для рядов ($n \bmod 3 = 1$) и ($n \bmod 3 = 2$) с $10 \leq n \leq 16$ сдвиги ΔE_{11} положительны, а их максимальные значения равны 0,39 и 0,32 эВ соответственно. При переходе к внутренним трубкам большего диаметра сдвиг ΔE_{11} быстро спадает, а затем колеблется в пределах от -0,05 до 0,06 эВ.

2.6.5.2.2. Металлические двустенные нанотрубки

Рассмотрим теперь двустенную нанотрубку $(5, 5)@(10, 10)$, состоящую из двух металлических трубок с отношением диаметров 1 : 2. В этой структуре на каждый атом внутренней трубки приходится два углеродных атома внешней трубки. Из рис. 260 и 261 видно, как электронные состояния одностенных нанотрубок $(5, 5)$ и $(10, 10)$ возмущаются под влиянием туннелирования электронов между внутренней и внешней трубками. Можно сделать вывод, что межслоевое взаимодействие не нарушает металлического характера зонной структуры этих нанотрубок. Уровень Ферми расположен между π -зонами вблизи $k = (2/3)\pi/c$

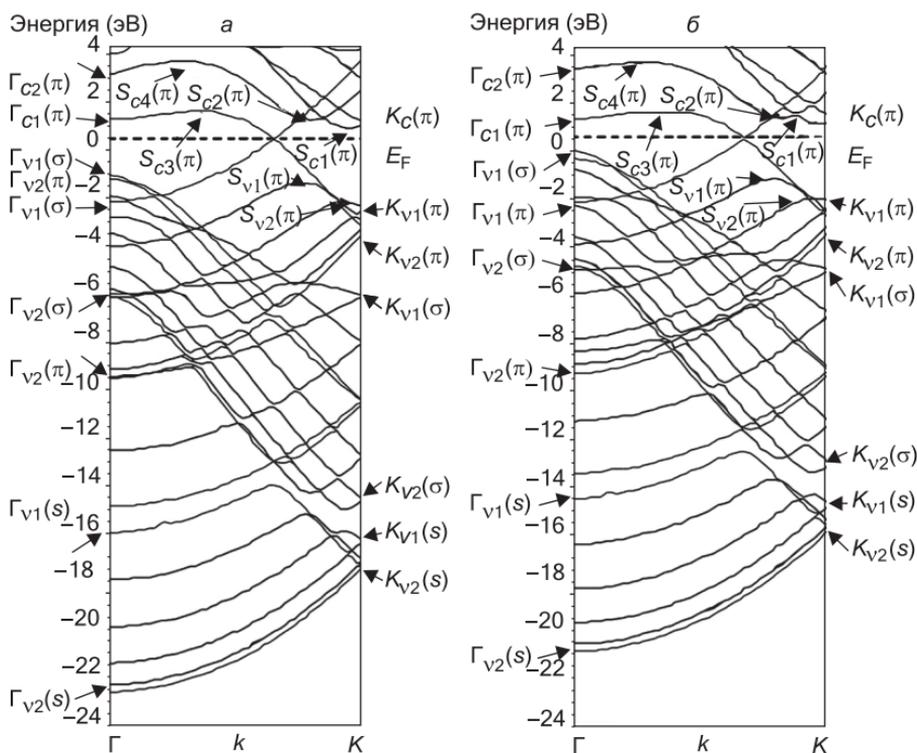


Рис. 260. Зонные структуры: *a, б* — изолированной одностенной нанотрубки $(5, 5)$ и этой же нанотрубки, расположенной внутри нанотрубки $(10, 10)$; *в, г* — изолированной одностенной нанотрубки $(10, 10)$ и этой же нанотрубки, когда внутри нее расположена нанотрубка $(5, 5)$ [368, 369]

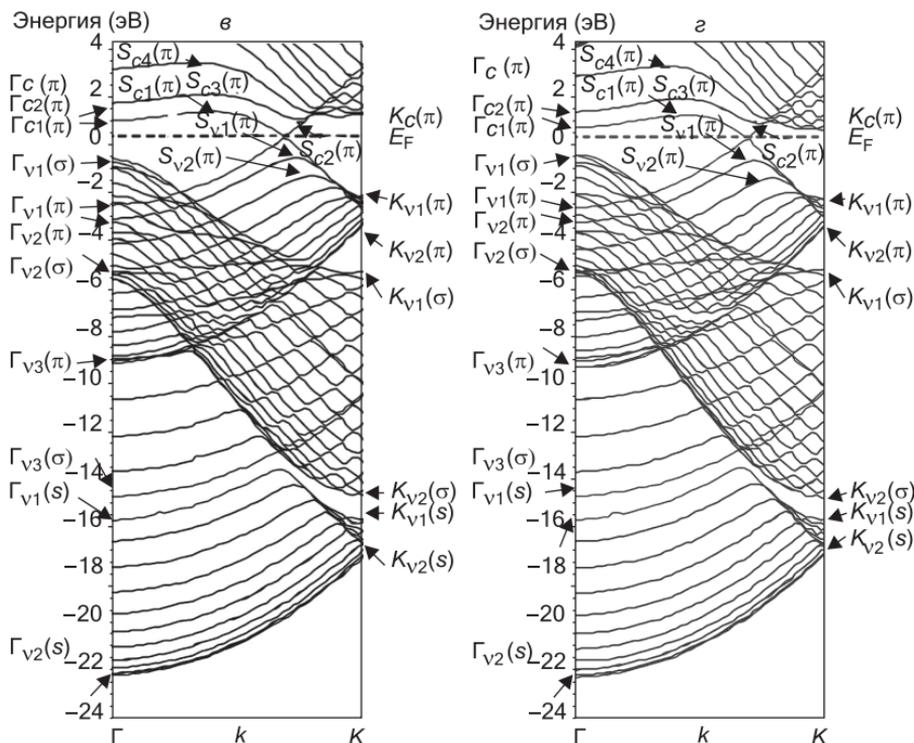


Рис. 260. (окончание)

как в каждой одностенной нанотрубке, так и в двустенной нанотрубке.

Образование двустенной нанотрубки приводит к увеличению ширины валентной зоны для нанотрубки (5, 5) на 1,3 эВ, а для нанотрубки (10, 10) только на 0,15 эВ (табл. 3). Высокоэнергетический сдвиг σ -состояний относительно занятых π -состояний является наиболее значимым эффектом межслоевого взаимодействия в двустенных нанотрубках типа «кресло». В центре зоны Бриллюэна наивысшие занятые σ -состояния $\Gamma_{V1}(\sigma)$ расположены выше наивысших занятых π -состояний $\Gamma_{V1}(\pi)$ во всех одностенных трубках типа «кресло».

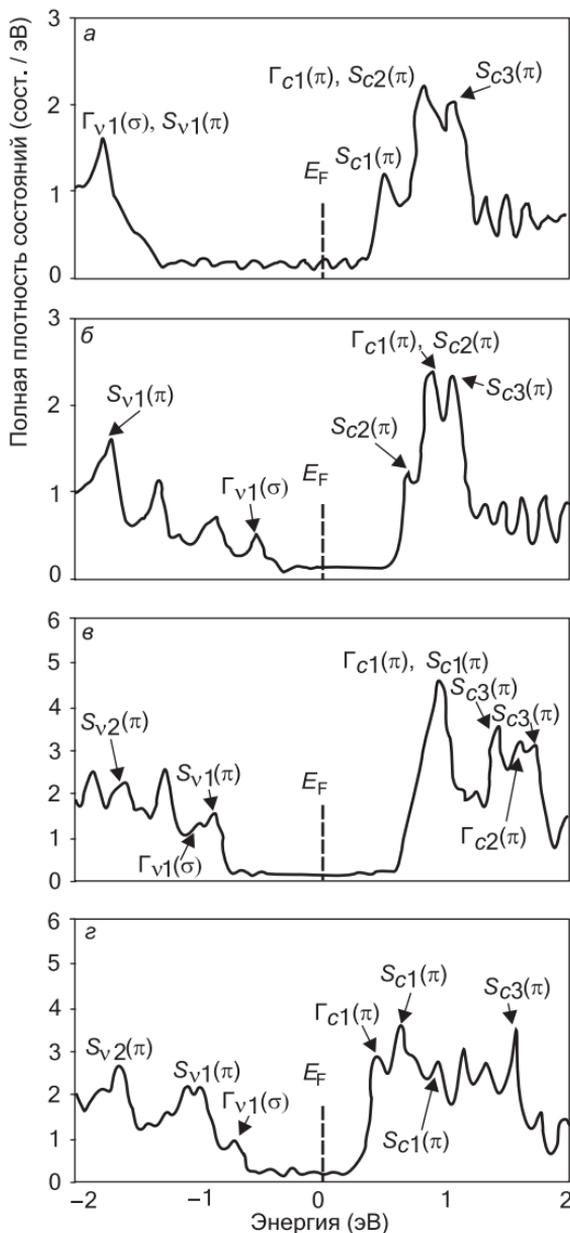


Рис. 261. Плотности состояний в области вблизи уровня Ферми: *a* — изолированная одностенная нанотрубка (5, 5); *б* — остовная нанотрубка (5, 5), помещенная в трубку (10, 10); *в* — изолированная одностенная нанотрубка (10, 10); *г* — внешняя нанотрубка (10, 10) с расположенной внутри нее трубкой (5, 5) [368, 369]

Таблица 3. Энергетические уровни одностенных нанотрубок (5, 5) и (10, 10) и этих же нанотрубок в системе двойной нанотрубки (5, 5)@(10, 10)

Уровень	Энергия, эВ			
	(5, 5) одностенная	(5, 5) внутренняя в двустенной	(10, 10) одностенная	(10, 10) внешняя в двустенной
$\Gamma_{c2}(\pi)$	2,66	2,87	1,37	1,10
$\Gamma_{c1}(\pi)$	0,78	0,78	0,65	0,43
$\Gamma_{v1}(\sigma)$	-1,47	-0,51	-0,85	-0,67
$\Gamma_{v1}(\pi)$	-2,54	-2,66	-2,64	-2,82
$\Gamma_{v2}(\sigma)$	-6,38	-6,25	-5,72	-5,34
$\Gamma_{v2}(\pi)$	-9,59	-9,64	-9,17	-9,30
$\Gamma_{v1}(s)$	-15,89	-14,78	-15,49	-15,50
$\Gamma_{v2}(s)$	-22,35	-21,04	-21,75	-21,90
S_{c1}	0,76	0,83	0,48	0,48
S_{c2}	1,13	1,08	0,98	0,96
S_{c3}	3,16	3,10	1,73	1,59
S_{v1}	-1,76	-1,69	-0,84	-0,90
S_{v2}	-2,57	-2,48	-1,58	-1,64
$K_c(\pi)$	0,66	0,71	1,02	0,68
$K_v(\pi)$	-2,74	-2,59	-2,33	-2,45
$K_{v1}(\sigma)$	-6,34	-5,39	-5,44	-5,30
$K_{v2}(\sigma)$	-14,58	-13,35	-14,56	-14,65
K_s	-17,31	-16,01	-16,79	-16,75

2.6.6. Одностенные хиральные нанотрубки

Основной аргумент в пользу использования цилиндрических волн для описания нанотрубок, конечно же, состоит в том, что при таком выборе базиса в явной форме учитывается реальная цилиндрическая геометрия нанотрубок, за счет чего, в частности, обеспечивается быстрая сходимость процедуры вычислений. Однако предыдущие расчеты одностенных и двустенных углеродных и неуглеродных нанотрубок методом ЛПЦВ были ограничены случаями нехиральных трубок (n, n) типа «кресло» и $(n, 0)$ типа «зигзаг» с небольшим числом атомов в расчете на трансляционную элементарную ячейку. В случае хиральных нанотрубок даже сравнительно небольшого диаметра число атомов в трансляционной ячейке может быть очень большим. Например, в трансляционной ячейке нехиральной трубки $(10, 10)$ содержится 40 атомов, а в хиральной трубке $(10, 9)$ даже несколько меньшего диаметра — 1084 атомов [371]. Как известно, требуемый для сходимости базис быстро увеличивается с ростом числа атомов в элементарной ячейке, что делало практически невозможным проведение расчетов хиральных трубок. Стоит отметить, что альтернативные неэмпирические квантово-механические методы расчета электронного строения нанотрубок, такие как метод сильной связи с атомным базисом и метод псевдопотенциала с базисом из плоских волн, при расчете хиральных систем сталкиваются с той же проблемой, что и метод ЛПЦП или ЛПЦВ. Поэтому во всех неэмпирических расчетах зонной структуры нанотрубок авторы ограничиваются системами типа «кресло» и «зигзаг» или, в лучшем случае, рассчитывают отдельные простейшие хиральные трубки самого малого диаметра с минимальным числом атомов в трансляционной ячейке. Все это указывало на необходимость учета не только трансляционных, но и других свойств симметрии нанотрубок при развитии теории их электронного строения. И такой метод был реализован [372–376]. Начнем с более детального, чем это делалось в предыдущих разделах, описания геометрического строения нанотрубок.

2.6.6.1. Метод расчета

2.6.6.1.1. Винтовая и вращательная симметрия нанотрубок

Атомная структура любой одностенной нанотрубки определяется двумя индексами (n_1, n_2) и длиной d_{C-C} -связи между атома-

ми углерода и может быть генерирована как показано на рис. 262. Построим неограниченный вдоль оси Z цилиндр радиусом, равным радиусу R_{NT} нанотрубки:

$$R_{NT} = \frac{d_{C-C} \sqrt{3}}{2\pi} (n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2)^{1/2}. \quad (191)$$

Выберем любую точку на этой цилиндрической поверхности, которая определит цилиндрические координаты Z_1, Φ_1, R_1 первого атома нанотрубки. Координаты ее второго атома получаются поворотом координат первой точки на угол Φ_{T_2} вокруг оси Z и трансляцией δ_{T_2} вдоль этой оси:

$$\Phi_{T_2} = \pi \frac{n_1 + n_2}{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2}, \quad (192)$$

$$\delta_{T_2} = \frac{d_{C-C}}{2} \frac{n_1 - n_2}{(n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2)^{1/2}}. \quad (193)$$

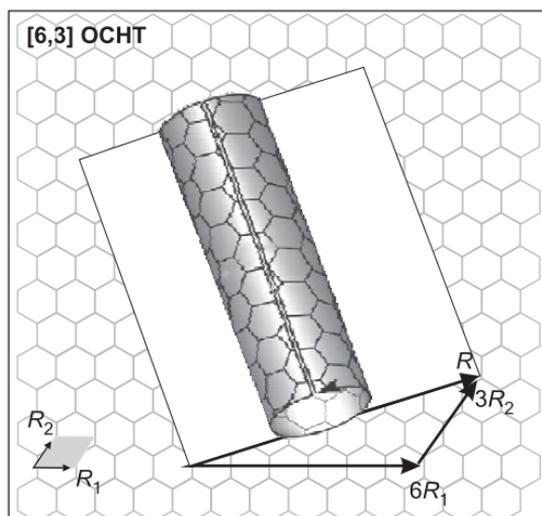


Рис. 262. Построение геометрической модели хиральной одностенной нанотрубки (ОСНТ) на примере нанотрубки (6, 3). Белым фоном выделена развертка модели нанотрубки на плоскости

Нанотрубка (n_1, n_2) обладает осью симметрии C_n , где n — наибольший общий делитель индексов n_1 и n_2 , поэтому координаты еще $2(n - 1)$ атомов находятся из вращательной симметрии нанотрубки с помощью $(n - 1)$ поворотов координат первых двух точек вокруг оси Z на угол $\omega_n = 2\pi/n$. Эти $2n$ атомов определяют повторяющийся мотив структуры нанотрубки, и с помощью винтовых трансляций $S(\omega, h)$ координат $2n$ атомов определяется пространственное расположение всех остальных атомов нанотрубки. При этом винтовая ось нанотрубки (n_1, n_2) характеризуется углом $0 < \omega < 2\pi$ и трансляцией h :

$$\omega = 2\pi \frac{n_1 p_1 + n_2 p_2 + (n_2 p_1 + n_1 p_2)/2}{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2}, \quad (194)$$

$$h = \frac{3d_{C-C}}{2} \frac{n}{(n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2)^{1/2}} = \frac{3\sqrt{3}d_{C-C}^2}{4\pi} \frac{n}{R_{NT}}. \quad (195)$$

где $p_1 \geq p_2$ — целые числа, удовлетворяющие уравнению $p_2 n_1 - p_1 n_2 = n$. Разные комбинации p_1 чисел p_2 отвечают различным способам нумерации атомов С в трубке.

Наконец, угол хиральности Θ и число атомов в трансляционной элементарной ячейке N_{tr} нанотрубки может быть рассчитан с помощью уравнений:

$$\arccos \Theta = \frac{n_1 + (1/2)n_2}{(n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2)^{1/2}}, \quad (196)$$

$$N_{TR} = 4(n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2)/L_{TR}, \quad (197)$$

где L_{tr} — наибольший общий делитель чисел $(2n_1 + n_2)$ и $(2n_2 + n_1)$.

В качестве примера рассмотрим хиральную трубку $(6, 3)$ (рис. 263). Радиус такой трубки определяется выражением

$$R_{NT}(6, 3) = d_{C-C} \frac{3\sqrt{21}}{2\pi}.$$

Соответственно, первый атом этой нанотрубки следует расположить в произвольной точке цилиндрической поверхности

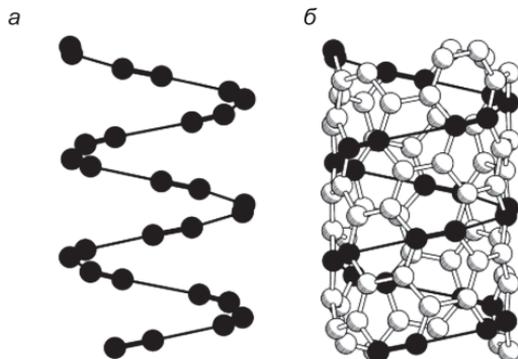


Рис. 263. Схема цепочки, построенной из одной трети атомов нанотрубки (6, 3) с помощью винтовых трансляций двух атомов С (а), и схема самой нанотрубки со всеми ее атомами, построенной поворотом представленной на (а) цепочки на углы плюс и минус $2\pi/3$ (б)

радиуса (см. также рис. 262). Координаты второго атома определяются поворотом координат первого атома на угол

$$\Phi_{T_2}(6, 3) = \pi/7$$

вокруг оси нанотрубки вместе со сдвигом вдоль этой оси на

$$\delta_{T_2}(6, 3) = d_{C-C} \frac{1}{2\sqrt{7}}.$$

Затем действие винтовых трансляций $S(\omega, h)$, где

$$\omega = 2\pi/7 \quad \text{и} \quad h = d_{C-C},$$

на эти два атома определяет цепочку с координатами одной третьей части всех атомов нанотрубки (6, 3). Поскольку $n = 3$, нанотрубка (6, 3) обладает осью симметрии третьего порядка, и координаты остальных атомов нанотрубки находятся поворотом координат атомов этой цепочки на углы плюс и минус $2\pi/3$.

Таким образом, при учете вращательной и винтовой симметрии в истинной, а не в трансляционной элементарной ячейке любой нанотрубки (n_1, n_2) оказывается всего два атома, и если учесть эти свойства симметрии при записи базисных волновых функций, то становятся возможными расчеты электронной структуры любых нанотрубок, независимо от числа атомов в трансляционной ячейке.

Обсудим далее свойства симметрии волновой функции нанотрубки. Благодаря наличию оси симметрии n -го порядка, можно определить дискретный волновой вектор k_Φ , отвечающий неприводимым представлениям циклической группы. При этом волновая функция должна удовлетворять уравнению:

$$\Psi(Z, \Phi + t\omega_n, R) = e^{ik_\Phi t\omega_n} \Psi(Z, \Phi, R) \quad (198)$$

с целыми значениями t . Подставляя $t = n$ и используя циклические условия $\Psi(Z, \Phi + 2\pi, R) = \Psi(Z, \Phi, R)$, находим, что значения k_Φ должны быть целыми и могут быть записаны в виде: $k_\Phi = L + nM$, где $M = 0, \pm 1, \dots$ и $L = 0, 1, \dots, n - 1$.

Идеальная бесконечная вдоль оси Z нанотрубка инвариантна также относительно операций винтовой трансляции $S(h, \omega)$ смещения h вдоль этой оси с поворотом вокруг нее на угол ω . Винтовые трансляции образуют абелеву группу, изоморфную группе обычных трансляций $T(h)$, поэтому для волновой функции должна выполняться теорема Блоха, согласно которой волновая функция должна удовлетворять уравнению:

$$\Psi(Z + th, \Phi + t\omega, R) = e^{iK_P th} \Psi(Z, \Phi, R). \quad (199)$$

Здесь

$$K_P = k + k_P, \quad k_P = \frac{2\pi}{h}P, \quad P = 0, \pm 1, \dots, \quad (200)$$

где k — волновой вектор из первой зоны Бриллюэна: $-\pi/h \leq k \leq \pi/h$. Если $\omega = 2\pi/\mu$ и $h = c/\mu$ с целым μ (c — трансляционная постоянная решетки), то $k = \mu k$ (k — одномерный трансляционный волновой вектор).

2.6.6.1.2. Симметризованные базисные волновые функции

Снова будем считать, что электронный потенциал нанотрубки сферически симметричен в области атомов и постоянен в пространстве между ними вплоть до двух непроницаемых для электронов цилиндрических барьеров (рис. 264).

В межсферной области базисная функция является решением уравнения Шредингера (52) с потенциалом (53). В сферической системе координат волновая функция по-прежнему имеет вид произведения:

$$\Psi(R, Z, \Phi) = \Psi(R) \cdot \Psi(Z) \cdot \Psi(\Phi).$$

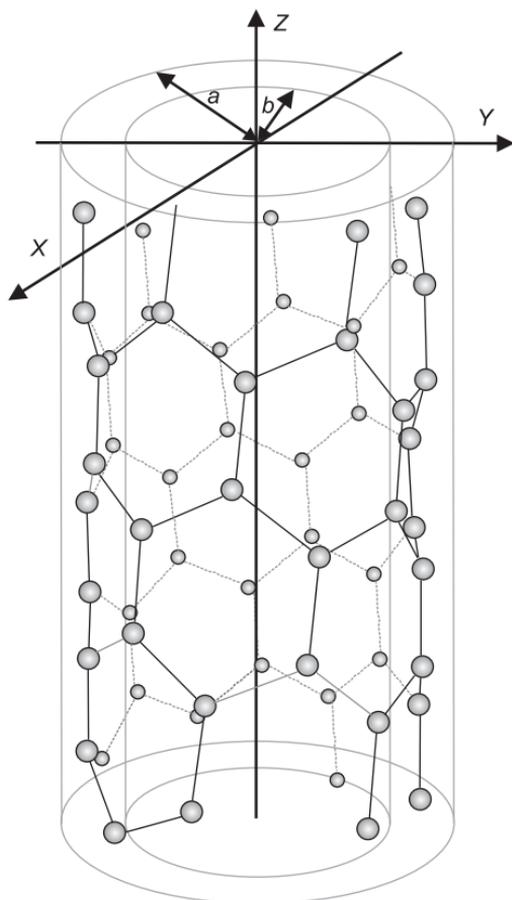


Рис. 264. Атомы хиральной нанотрубки между двумя цилиндрическими барьерами

Здесь волновая функция

$$\Psi_M(\Phi | L) = \frac{1}{\sqrt{2} \pi/n} \exp[i(L + nM)\Phi] \quad (201)$$

описывает вращение электрона в системе C_n симметрии. Функция

$$\Psi_{P,M}(Z | k, L) = \frac{1}{\sqrt{h}} \exp\left\{i\left[k + k_P - (L + nM)\frac{\omega}{h}\right]Z\right\} \quad (202)$$

отвечает движению электрона вдоль оси Z в однопериодической хиральной системе с винтовой осью $S(h, \omega)$. Множители $(2\pi/n)^{-1/2}$ и $h^{-1/2}$ определяются из условий нормировки:

$$\int_0^{2\pi/n} |\Psi_M(\Phi|L)|^2 d\Phi = 1,$$

$$\int_0^h |\Psi_{P,M}(Z|k,L)|^2 dZ = 1.$$

Функция $\Psi_{|M|,N}(R|L)$ описывает радиальное движение электрона в межсферной области нанотрубки Ω_{II} , она является решением уравнения

$$\left(-\frac{1}{R} \frac{d}{dR} R \frac{d}{dR} + \frac{(L+nM)^2}{R^2} \right) \Psi_{M,N}(R|L) + U(R) \Psi_{M,N}(R|L) =$$

$$= E_{M,N}(L) \Psi_{M,N}(R|L), \quad (203)$$

которое является обобщением уравнения (58), где $N = 1, 2, \dots$ — радиальное квантовое число.

Волновым функциям $\Psi_{P,M,N}(Z, R, \Phi|k, L)$ соответствуют энергии:

$$E_{PMN}(k, L) = \left[k + k_P - (L+nM) \frac{\omega}{h} \right]^2 + E_{M,N}(L). \quad (204)$$

Заметим, что произведение $\Psi_M(\Phi|L) \Psi_{P,M}(Z|k, L)$ и, значит, функция $\Psi_{P,M,N}(Z, R, \Phi|k, L)$ удовлетворяют уравнениям (198) и (199). В последнем уравнении слагаемое

$$E(k) = \left[k + k_P - (L+nM) \frac{\omega}{h} \right]^2 = \left[k + \frac{2\pi P}{h} - \frac{\omega}{h} k_\Phi \right]^2 \quad (205)$$

описывает движение электрона в однопериодической системе с винтовой осью.

На рис. 265 приведены дисперсионные кривые для специального случая пустой решетки с $\omega = 2\pi/3$. Заметим, что эти кривые симметричны относительно замены k на $-k$, и поэтому можно в расчетах зонной структуры ограничиться половиной зоны Бриллюэна $0 \leq k \leq h$. Эту диаграмму полезно сопоставить

с дисперсионными кривыми для чисто трансляционной одномерной пустой решетки с $c = 3h$ (рис. 266).

В межсферной области уравнение (203) — это уравнение Бесселя вида

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{d}{dR} + \left(\kappa_{|L+nM|,N} \right)^2 - \frac{(L+nM)^2}{R^2} \right) \Psi_{M,N}(R|L) = 0, \quad (206)$$

где $(\kappa_{|L+nM|,N})^2 = E_{M,N}$.

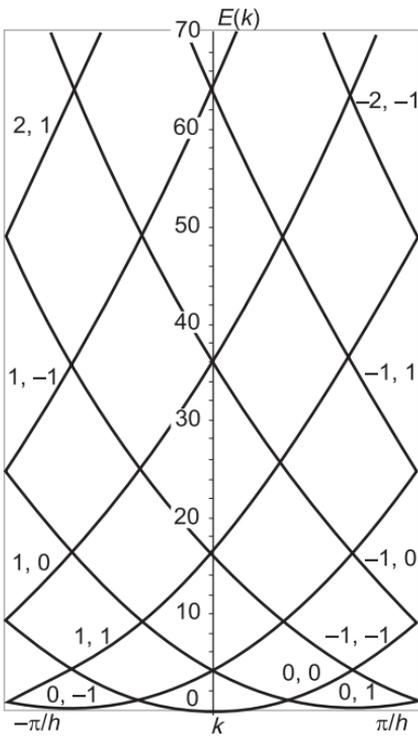


Рис. 265. Дисперсионные кривые для специального случая пустой решетки с $\omega = 2\pi/3$. Индексы хиральности нумеруют значения P и k_ϕ (например, «2, 1» соответствует дисперсионной кривой с $P = 2$ and $k_\phi = 1$). Значения энергии $E(k)$ приведены в единицах π/h [372]

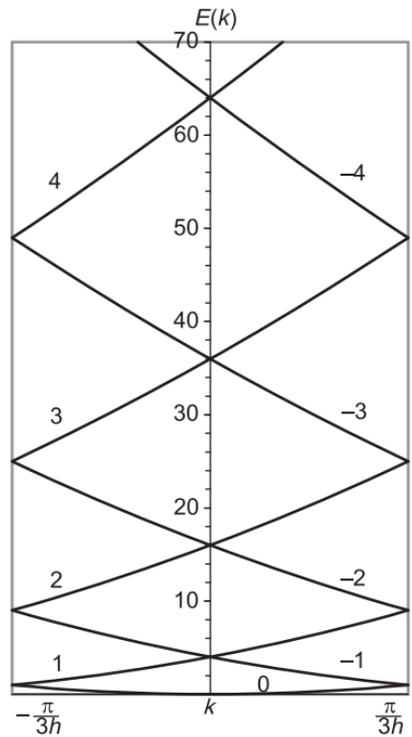


Рис. 266. Трехкратно вырожденные дисперсионные кривые для той же системы, что и на рис. 265, но вычисленные с учетом только трансляционной симметрии. Учет винтовой симметрии приводит к сдвигу некоторых кривых. Значения энергии $E(k)$ приведены в единицах $\pi/3h$ [372]

Его решения — суть линейные комбинации цилиндрических функций

$$\Psi_{M,N}(R|L) = C_{M,N}^{J,L} J_{L+nM} \left(\kappa_{|L+nM|,N} R \right) + C_{M,N}^{Y,L} Y_{L+nM} \left(\kappa_{|L+nM|,N} R \right). \quad (207)$$

Функция $\Psi_{M,N}(R|L)$ равна нулю при $R = a$ и $R = b$ и нормирована на интервале между a и b :

$$\int_b^a |\Psi_{M,N}(R|L)|^2 R dR = 1. \quad (208)$$

Из этих условий находятся уравнение для $\kappa_{|L+nM|,N}$, $C_{M,N}^{J,L}$ и $C_{M,N}^{Y,L}$:

$$J_{L+nM} \left(\kappa_{|L+nM|,N} a \right) Y_{L+nM} \left(\kappa_{|L+nM|,N} b \right) = J_{L+nM} \left(\kappa_{|L+nM|,N} b \right) Y_{L+nM} \left(\kappa_{|L+nM|,N} a \right), \quad (209)$$

$$C_{M,N}^{Y,L} = -C_{M,N}^{J,L} \frac{J_{L+nM} \left(\kappa_{|L+nM|,N} a \right)}{Y_{L+nM} \left(\kappa_{|L+nM|,N} a \right)}, \quad (210)$$

$$\frac{R^2}{2} \left[C_{M,N}^{J,L} J'_{L+nM} \left(\kappa_{|L+nM|,N} R \right) + C_{M,N}^{Y,L} Y'_{L+nM} \left(\kappa_{|L+nM|,N} R \right) \right]^2 \Big|_b^a = 1. \quad (211)$$

Окончательно, в межсферной области базисная волновая функция в общей цилиндрической системе координат принимает вид симметризованной цилиндрической волны:

$$\Psi_{II,PMN}(Z, \Phi, R|k, L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi h/n}} \exp i \left\{ \left[k + k_p - (L+nM) \frac{\omega}{h} \right] Z + (L+nM) \Phi \right\} \times \left[C_{M,N}^{J,L} J_{L+nM} \left(\kappa_{|L+nM|,N} R \right) + C_{M,N}^{Y,L} Y_{L+nM} \left(\kappa_{|L+nM|,N} R \right) \right], \quad (212)$$

удовлетворяющей уравнению

$$\hat{H}\Psi_{\text{II}, PMN}(Z, \Phi, R | k, L) = E_{PMN}(k, L)\Psi_{\text{II}, PMN}(Z, \Phi, R | k, L) \quad (213)$$

и свойствам винтовой и вращательной симметрии нанотрубки.

Внутри МТ-сфер α базисные функции имеют прежний вид линейной комбинации сферических гармоник (70):

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{I}\alpha, PMN}(\rho, \theta, \varphi | k, L) &= \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm, \alpha} u_{l, \alpha}(E_{l, \alpha}, \rho) + B_{lm, \alpha} \dot{u}_{l, \alpha}(E_{l, \alpha}, \rho)] Y_{lm}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (214)$$

Для нахождения коэффициентов $A_{lm, \alpha}$ и $B_{lm, \alpha}$ следует воспользоваться теоремой сложения для цилиндрических функций, переписать симметризованную цилиндрическую волну в сферических координатах МТ-сферы:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{II}, PMN}(Z, \Phi, R | k, L) &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi h/n}} \exp\left\{i\left[k + k_p - (L + nM)\frac{\omega}{h}\right]Z_{\alpha} + (L + nM)\Phi_{\alpha}\right\} \times \\ &\times \exp\left\{i\left[k + k_p - (L + nM)\frac{\omega}{h}\right]\rho \cos \theta\right\} \times \\ &= (-1)^{(L+nM)} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{M, N}^{J, L} J_{m-(L+nM)}\left(\kappa_{|L+nM|, N} R_{\alpha}\right) + \right. \\ &\left. + C_{M, N}^{Y, L} Y_{m-(L+nM)}\left(\kappa_{|L+nM|, N} R_{\alpha}\right) \right] \times J_m\left(\kappa_{|L+nM|, N} r \sin \alpha\right) \exp(im\varphi) \end{aligned} \quad (215)$$

и приравнять правые части уравнений (214) и (215) и их радиальных производных на границе МТ-сфер. В результате имеем:

$$\begin{aligned} A_{lm, \alpha} &= r_{\alpha}^2 D(k, L)_{lm, \alpha}^{PMN} a_{lm, \alpha}^{PMN}(r_{\alpha}), \\ B_{lm, \alpha} &= r_{\alpha}^2 D(k, L)_{lm, \alpha}^{PMN} b_{lm, \alpha}^{PMN}(r_{\alpha}). \end{aligned} \quad (216)$$

Здесь r_α — радиус сферы α ,

$$\begin{aligned}
 D(k, L)_{lm, \alpha}^{PMN} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar/n}} \left\{ \frac{(2l+1)[(l-|m|)!]}{2[(l+|m|)!]} \right\}^{1/2} \times \\
 &\times (-1)^{[0, 5(m+|m|)+l]} i^l \exp \left\{ i \left[k + k_P - (L + nM) \frac{\omega}{h} \right]^2 Z_\alpha + (L + nM) \Phi_\alpha \right\} \times \\
 &\times (-1)^{(L+nM)} \left[C_{M, N}^{J, L} J_{m-(L+nM)} \left(\kappa_{|L+nM|, N} R_\alpha \right) + \right. \\
 &\left. + C_{M, N}^{Y, L} Y_{m-(L+nM)} \left(\kappa_{|L+nM|, N} R_\alpha \right) \right], \quad (217)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 a_{lm, \alpha}^{PMN}(r_\alpha) &= I_{2, \alpha}^{PMN}(r_\alpha) \dot{u}_{l, \alpha}(r_\alpha) - I_{1, \alpha}^{PMN}(r_\alpha) \dot{u}'_{l, \alpha}(r_\alpha), \\
 b_{lm, \alpha}^{PMN}(r_\alpha) &= I_{1, \alpha}^{PMN}(r_\alpha) u'_{l, \alpha}(r_\alpha) - I_{2, \alpha}^{PMN}(r_\alpha) u_{l, \alpha}(r_\alpha), \quad (218)
 \end{aligned}$$

а интегралы I_1 и I_2 от полиномов Лежандра $P_l^{|m|}$ теперь принимают следующий вид:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= 2 \int_0^{\pi/2} \exp \left\{ i \left[k + k_P - (L + nM) \frac{\omega}{h} \right] r_\alpha \cos \theta \right\} \times \\
 &\times J_m \left(\kappa_{|L+nM|, N} r_\alpha \sin \theta \right) P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta d\theta, \quad (219)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_2 &= 2 \int_0^{\pi/2} \exp \left\{ i \left[k + k_P - (L + nM) \frac{\omega}{h} \right] r_\alpha \cos \theta \right\} \times \\
 &\times \left[i \left(k + k_P - (L + nM) \frac{\omega}{h} \right) \cos \theta J_m \left(\kappa_{|L+nM|, N} r_\alpha \sin \theta \right) + \right. \\
 &+ (1/2) \kappa_{|L+nM|, N} r_\alpha \sin \theta \left. \right] \left[J_{m-1} \left(\kappa_{|L+nM|, N} r_\alpha \sin \theta \right) - \right. \\
 &\left. - J_{m-1} \left(\kappa_{|L+nM|, N} r_\alpha \sin \theta \right) \right] P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (220)
 \end{aligned}$$

2.6.6.1.3. Интегралы перекрывания и гамильтониана

В силу условий симметрии матричные элементы перекрывания и гамильтониана должны быть равны нулю:

$$\int_{\Omega} \Psi_{P_2 M_2 N_2}^* (\mathbf{r} | k_2, L_2) \Psi_{P_1 M_1 N_1} (\mathbf{r} | k_1, L_1) dV = 0,$$

$$\int_{\Omega} \Psi_{P_2 M_2 N_2}^* (\mathbf{r} | k_2, L_2) \hat{H} \Psi_{P_1 M_1 N_1} (\mathbf{r} | k_1, L_1) dV = 0,$$

если $k_1 \neq k_2$ или $L_1 \neq L_2$. В противном случае

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{P_2 M_2 N_2} (k, L) | \Psi_{P_1 M_1 N_1} (k, L) \rangle &= \delta_{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} - \\ &- \sum_{\alpha} \int_{\Omega} \Psi_{\Pi, P_2 M_2 N_2}^* (\mathbf{r} | k, L) \Psi_{\Pi, P_1 M_1 N_1} (\mathbf{r} | k, L) dV + \\ &+ \sum_{\alpha} \int_{\Omega} \Psi_{I\alpha, P_2 M_2 N_2}^* (\mathbf{r} | k, L) \Psi_{I\alpha, P_1 M_1 N_1} (\mathbf{r} | k, L) dV. \end{aligned} \quad (221)$$

Отсюда с использованием явного аналитического вида базисных функций имеем:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{P_2 M_2 N_2} | \Psi_{P_1 M_1 N_1} \rangle_{k, L} &= \delta_{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} - \frac{n}{h} (-1)^{n(M_2 + M_1)} \times \\ &\times \sum_{\alpha} \exp \left\{ i \left[\left(k_{P_1} + k_{P_2} - n(M_1 - M_2) \frac{\omega}{h} \right) Z_{\alpha} + n(M_1 - M_2) \Phi_{\alpha} \right] \right\} \times \\ &\times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{M_2, N_2}^{J, L} J_{m-(L+nM_2)} \left(\kappa_{|L+nM_2|, N_2} R_{\alpha} \right) + \right. \\ &+ C_{M_2, N_2}^{Y, L} Y_{m-(L+nM_2)} \left(\kappa_{|L+nM_2|, N_2} R_{\alpha} \right) \left. \right] \times \\ &\times \left[C_{M_1, N_1}^{J, L} J_{m-(L+nM_1)} \left(\kappa_{|L+nM_1|, N_1} R_{\alpha} \right) + \right. \\ &+ C_{M_1, N_1}^{Y, L} Y_{m-(L+nM_1)} \left(\kappa_{|L+nM_1|, N_1} R_{\alpha} \right) \left. \right] \times \\ &\times \left\{ I_{3, m\alpha}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} (r_{\alpha}) - r_{\alpha}^4 \sum_{l=|m|}^{\infty} \frac{(2l+1)[(l-|m|)!]}{2[(l-|m|)!]} S_{lm, \alpha}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} (r_{\alpha}) \right\}, \end{aligned} \quad (222)$$

где

$$I_{3,m\alpha} = 2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{r_\alpha} \cos \left[r \left(k_{P_1} - k_{P_2} \right) \cos \theta \right] J_m \left(\kappa_{|L+nM_2|, N_2} r \sin \theta \right) \times \\ \times J_m \left(\kappa_{|L+nM_1|, N_1} r \sin \theta \right) \sin \theta r^2 d\theta dr, \\ S_{lm,\alpha} = \left(a_{lm,\alpha}^{P_2 M_2 N_2} \right)^* a_{lm,\alpha}^{P_1 M_1 N_1} + N_{l,\alpha} \left(b_{lm,\alpha}^{P_2 M_2 N_2} \right)^* b_{lm,\alpha}^{P_1 M_1 N_1}. \quad (223)$$

Аналогично для матричных элементов гамильтониана имеем:

$$\langle \Psi_{P_2 M_2 N_2}(\mathbf{k}, L) | \hat{H} | \Psi_{P_1 M_1 N_1}(\mathbf{k}, L) \rangle = \\ = \left[E_{P_2 M_2 N_2}(\mathbf{k}, L) E_{P_1 M_1 N_1}(\mathbf{k}, L) \right]^{1/2} \delta_{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} - \\ - \sum_{\alpha} \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{\Pi, P_2 M_2 N_2}^*(\mathbf{r} | \mathbf{k}, L) (-\Delta) \Psi_{\Pi, P_1 M_1 N_1}(\mathbf{r} | \mathbf{k}, L) dV + \\ + \sum_{\alpha} \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{I\alpha, P_2 M_2 N_2}^*(\mathbf{r} | \mathbf{k}, L) \hat{H}_{MT} \Psi_{I\alpha, P_1 M_1 N_1}(\mathbf{r} | \mathbf{k}, L) dV. \quad (224)$$

или

$$\langle \Psi_{P_2 M_2 N_2} | \hat{H} | \Psi_{P_1 M_1 N_1} \rangle_{\mathbf{k}, L} = \left[k + k_{P_2} - (L + nM_2) \frac{\omega}{h} + \kappa_{|L+nM_2|, N_2} \right] \times \\ \times \left[k + k_{P_1} - (L + nM_1) \frac{\omega}{h} + \kappa_{|L+nM_1|, N_1} \right] \delta_{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} - \frac{n}{h} (-1)^{n(M_2+M_1)} \times \\ \times \sum_{\alpha} \exp \left\{ i \left[\left(k_{P_1} - k_{P_2} - n(M_1 - M_2) \frac{\omega}{h} \right) Z_{\alpha} + n(M_1 - M_2) \Phi_{\alpha} \right] \right\} \times \\ \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{M_2, N_2}^{J, L} J_{m-M_2} \left(\kappa_{|L+nM_2|, N_2} R_{\alpha} \right) + \right. \\ \left. + C_{M_2, N_2}^{Y, L} Y_{m-M_2} \left(\kappa_{|L+nM_2|, N_2} R_{\alpha} \right) \right] \times \\ \times \left[C_{M_1, N_1}^{J, L} J_{m-M_1} \left(\kappa_{|L+nM_1|, N_1} R_{\alpha} \right) + C_{M_1, N_1}^{Y, L} Y_{m-M_1} \left(\kappa_{|L+nM_1|, N_1} R_{\alpha} \right) \right] \times \\ \times \left[k + k_{P_2} - (L + nM_2) \frac{\omega}{h} \right] \left[k + k_{P_1} - (L + nM_1) \frac{\omega}{h} \right] I_{3,\alpha}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} +$$

$$\begin{aligned}
& + \kappa_{|L+nM_2|, N_2} \kappa_{|L+nM_1|, N_1} I'_{3, \alpha}{}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} + m^2 I_{4, \alpha}{}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} - \\
& - r_\alpha^4 \sum_{l=|m|}^{\infty} \frac{(2l+1)[(l-|m|)!]}{2[(l+|m|)!]} \times \\
& \times \left(E_{l, \alpha} S_{lm, \alpha}{}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} (r_\alpha) + \gamma_{lm, \alpha}{}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} (r_\alpha) \right), \quad (225)
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
I'_3 = 2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{r_\alpha} \cos[r(k_{P_1} - k_{P_2}) \cos \theta] J'_m(\kappa_{|L+nM_2|, N_2} r \sin \theta) \times \\
\times J'_m(\kappa_{|L+nM_1|, N_1} r \sin \theta) \sin \theta r^2 d\theta dr, \quad (226)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_4 = 2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{r_\alpha} \cos[r(k_{P_1} - k_{P_2}) \cos \theta] J_m(\kappa_{|L+nM_2|, N_2} r \sin \theta) \times \\
\times J_m(\kappa_{|L+nM_1|, N_1} r \sin \theta) (\sin \theta)^{-1} d\theta dr, \\
\gamma_{lm, \alpha} = (I_2^* I_1 + I_1^* I_2) \dot{u}_{l, \alpha} u'_{l, \alpha} - I_2^* I_2 \dot{u}_{l, \alpha} u_{l, \alpha} - I_1^* I_1 \dot{u}'_{l, \alpha} u'_{l, \alpha}. \quad (227)
\end{aligned}$$

2.6.6.1.4. Дисперсионные кривые и плотности электронных состояний

Так как базисные функции всюду непрерывны и дифференцируемы, можно воспользоваться вариационным принципом Релея–Ритца и представить собственные функции в виде линейной комбинации базисных функций:

$$\Psi_i(\mathbf{r} | k, L) = \sum_{PMN} c_{i, PMN}(k, L) \Psi_{PMN}(\mathbf{r} | k, L). \quad (228)$$

Тогда дисперсионные кривые и коэффициенты $c_{i, PMN}(k, L)$ разложения находятся из секулярных уравнений:

$$\begin{aligned}
\det \left\| \left\langle \Psi_{P_2 M_2 N_2} \left| \hat{H} \right| \Psi_{P_1 M_1 N_1} \right\rangle_{k, L} - \right. \\
\left. - E_i(k, L) \left\langle \Psi_{P_2 M_2 N_2} \left| \Psi_{P_1 M_1 N_1} \right\rangle_{k, L} \right\| = 0, \quad (229)
\end{aligned}$$

$$\sum_{P_1 M_1 N_1} \left[\left\langle \Psi_{P_2 M_2 N_2} \left| \hat{H} \right| \Psi_{P_1 M_1 N_1} \right\rangle_{k, L} - E_i(k, L) \times \right. \\ \left. \times \left\langle \Psi_{P_2 M_2 N_2} \left| \Psi_{P_1 M_1 N_1} \right\rangle_{k, L} \right] c_{i, PMN}(k, L) = 0. \quad (230)$$

Зная законы дисперсии электронов $E_i(k, L)$, можно рассчитать также плотности электронных состояний — полные:

$$N(E) = \sum_i \sum_L [\partial E_i(k, L) / \partial k]^{-1}, \quad (231)$$

и парциальные $N_l^\alpha(E)$ и $N_{IS}(E)$:

$$N_l^\alpha(E) = \sum_i \sum_L Q_l^\alpha(i | k, L) [\partial E_i(k, L) / \partial k]^{-1}, \quad (232)$$

где

$$Q_l^\alpha(i | k, L) = \\ = 2 \sum_{P_2 M_2 N_2} \sum_{P_1 M_1 N_1} c_{i, P_2 M_2 N_2}^*(k, L) c_{i, P_1 M_1 N_1}^*(k, L) \times \frac{n}{h} (r_\alpha)^4 (-1)^{n(M_2 + M_1)} \times \\ \times \exp \left\{ i \left[\left(k_{P_1} + k_{P_2} - n(M_1 - M_2) \frac{\omega}{h} \right) Z_\alpha + n(M_1 - M_2) \Phi_\alpha \right] \right\} \times \\ \times \sum_{m=-l}^l \left[C_{M_2, N_2}^{J, L} J_{m-M_2} \left(\kappa_{|L+nM_2|, N_2} R_\alpha \right) + \right. \\ \left. + C_{M_2, N_2}^{Y, L} Y_{m-M_2} \left(\kappa_{|L+nM_2|, N_2} R_\alpha \right) \right] \times \\ \times \left[C_{M_1, N_1}^{J, L} J_{m-M_1} \left(\kappa_{|L+nM_1|, N_1} R_\alpha \right) + C_{M_1, N_1}^{Y, L} Y_{m-M_1} \left(\kappa_{|L+nM_1|, N_1} R_\alpha \right) \right] \times \\ \times \frac{(2l+1)[(l-|m|)!]}{2[(l+|m|)!]} S_{lm, \alpha}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1}(r_\alpha), \quad (233)$$

$$N_{IS}(E) = \sum_i \sum_L Q_{IS}(i | k, L) [\partial E_i(k, L) / \partial k]^{-1}, \quad (234)$$

$$\begin{aligned}
Q_{IS}(i|k, L) &= \\
&= 2 \sum_{P_2 M_2 N_2} \sum_{P_1 M_1 N_1} c_{i, P_2 M_2 N_2}^*(k, L) c_{i, P_1 M_1 N_1}^*(k, L) \frac{n}{h} (r_\alpha)^4 (-1)^{n(M_2 + M_1)} \times \\
&\times \exp \left\{ i \left[\left(k_{P_1} - k_{P_2} - n(M_1 - M_2) \frac{\omega}{h} \right) Z_\alpha + n(M_1 - M_2) \Phi_\alpha \right] \right\} \times \\
&\times \sum_{m=-l}^l \left[C_{M_2, N_2}^{J, L} J_{m-M_2} \left(\kappa_{|L+nM_2|, N_2} R_\alpha \right) + \right. \\
&+ \left. C_{M_2, N_2}^{Y, L} Y_{m-M_2} \left(\kappa_{|L+nM_2|, N_2} R_\alpha \right) \right] \times \\
&\times \left[C_{M_1, N_1}^{J, L} J_{m-M_1} \left(\kappa_{|L+nM_1|, N_1} R_\alpha \right) + C_{M_1, N_1}^{Y, L} Y_{m-M_1} \left(\kappa_{|L+nM_1|, N_1} R_\alpha \right) \right] \times \\
&\times \frac{(2l+1)[(l-|m|)!]}{2[(l+|m|)!]} I_{3, m\alpha}^{P_2 M_2 N_2, P_1 M_1 N_1} (r_\alpha). \tag{235}
\end{aligned}$$

Стоит подчеркнуть, что полученные уравнения для дисперсионных кривых и плотностей электронных состояний применимы не только к углеродным нанотрубкам, но и к любым тубулярным структурам с вращательной и винтовой симметрией. В случае углеродных нанотрубок в суммах по α в уравнениях для интегралов перекрытия (222) и гамильтониана (225) всего два слагаемых, а параметры R_α , r_α , $S_{lm,\alpha}$, $E_{l,\alpha}$, $\gamma_{lm,\alpha}$ и I_i ($i = 1, \dots, 4$) совпадают для $\alpha = 1$ и 2 .

2.6.6.2. Результаты расчета

В развитом методе для расчета любой углеродной нанотрубки достаточно всего ста пятидесяти функций, что обеспечивает сходимость электронных уровней с точностью до 0,01 эВ (рис. 267).

В качестве примера результатов расчетов рассмотрим электронное строение нанотрубок (13, 0), (12, 2), (11, 3), (10, 5), (9, 6) и (8, 7) с практически совпадающими диаметрами $d = 10,15 \pm 0,15 \text{ \AA}$, а также трубки (7, 7) и (12, 4) с близкими диаметрами $d = 9,48$ и $10,70 \text{ \AA}$. Напомним, что одностенные нанотрубки группируются в зависимости от индекса

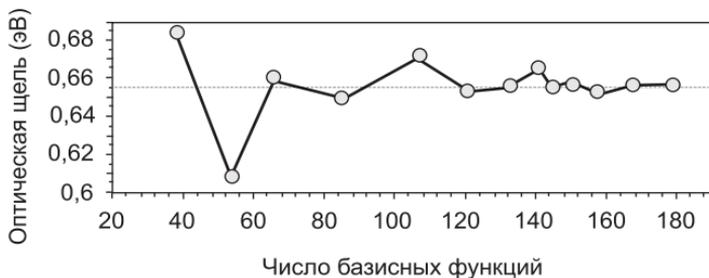


Рис. 267. Зависимость ширины запрещенной зоны нанотрубки (11, 3), содержащей 652 атома в трансляционной элементарной ячейке, от числа базисных функций

$p = (n_1 - n_2) \bmod 3$. Если $p = 0$, т. е. разность $(n_1 - n_2)$ делится без остатка на 3, то простые модели предсказывают металлические или полуметаллические свойства нанотрубки, если $p = 1$ или $p = 2$, то нанотрубки должны быть полупроводниковыми, причем при близких радиусах нанотрубок ширина запрещенной зоны у нанотрубок с $p = 1$ обычно бывает больше, чем у нанотрубок с $p = 2$. Таким образом, в приведенном ряду нанотрубок имеются металлические и широкозонные и узкозонные полупроводниковые нанотрубки, как хиральные так и нехиральные.

На рис. 268 приведена зонная структура нанотрубки (11, 3); точки Γ и K соответствуют центру ($k = 0$) и границе ($k = \pi/h$) зоны Бриллюэна. В этой системе нет вращательной симметрии. В трансляционной ячейке 652 атома, однако благодаря учету винтовой симметрии в истинной элементарной ячейке теперь всего два атома и, соответственно, всего восемь валентных электронов. В результате полная зонная структура выглядит очень

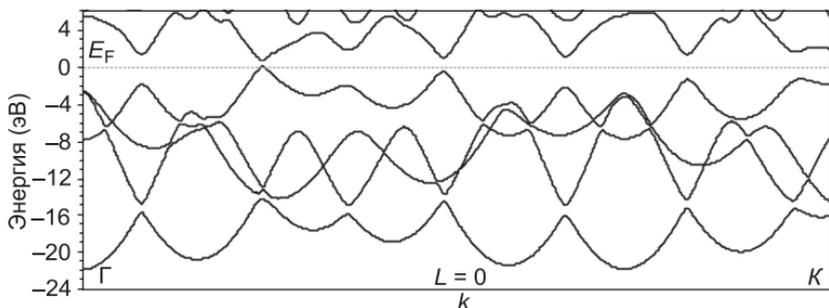


Рис. 268. Зонная структура нанотрубки (11, 3) [372]

просто — в ней имеется всего четыре дисперсионные кривые в валентной зоне, отвечающие дважды заполненным s , $p_{1\sigma}$, $p_{2\sigma}$ и p_{π} -зонам, и только одна низкоэнергетическая дисперсионная кривая p_{π}^* -типа в зоне проводимости (при учете же только трансляций была бы трудно анализируемая зонная структура из 2608 полос в валентной зоне и 652 p_{π}^* -полос в зоне проводимости). Сказанное справедливо для нанотрубки (8, 7) с $p = 1$ и 676 атомами в трансляционной элементарной ячейке (рис. 269). Обе нанотрубки (11, 3) и (8, 7) — полупроводники с шириной запрещенной зоны E_{11} , равной 0,656 эВ при $k = 0,24(\pi/h)$ и 0,711 эВ при $k = 0,089(\pi/h)$ соответственно.

В случае нанотрубки (12, 2) с $p = 2$ наибольший общий делитель индексов n_1 и n_2 $n = 2$. Следовательно, структура этой нанотрубки характеризуется вращательной осью симметрии C_2 , и собственные состояния зависят от двух квантовых чисел, а именно волнового вектора k и вращательного квантового числа $L = 0$ и 1 (рис. 270).

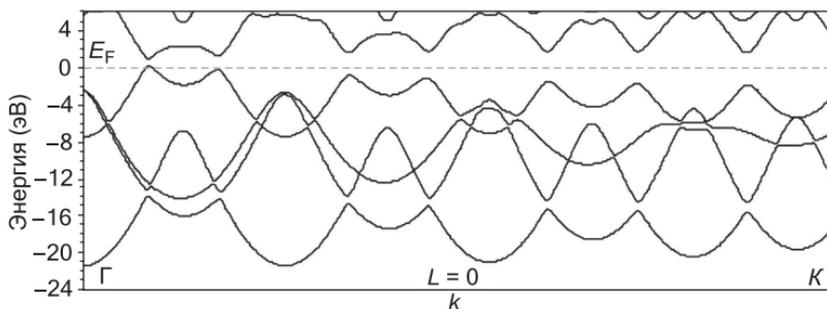


Рис. 269. Зонная структура нанотрубки (8, 7) [372]

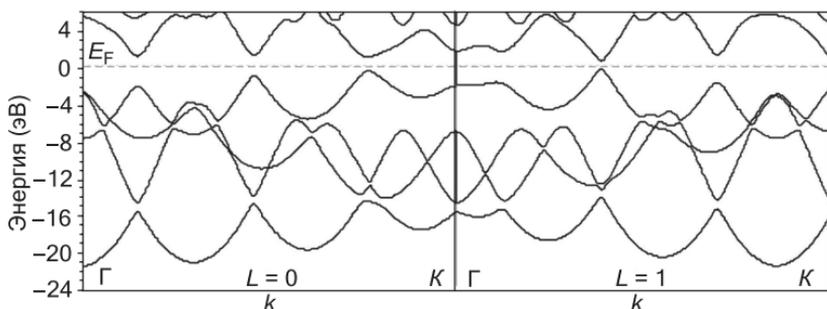


Рис. 270. Зонная структура нанотрубки (12, 2) [372]

При переходе от нанотрубок (11, 3) и (8, 7) к трубке (12, 2) зона Бриллюэна уменьшается приблизительно в два раза. В нанотрубке (12, 2) уже имеется четыре кривые в валентной зоне и одна — в низкоэнергетической области зоны проводимости для каждого значения L , а сама зонная структура наиболее естественно описывается с помощью схемы дважды повторяющихся зон. В этом случае дисперсионные кривые для $L = 1$ выглядят как продолжения кривых для $L = 0$, а сами зонные диаграммы для нанотрубок (12, 2), (11, 3) и (8, 7) становятся довольно похожими. В трубке (12, 2) $E_{11} = 0,855$ эВ, что соответствует прямому переходу между состояниями с $L = 1$ вблизи точки $k = 0,38(\pi/h)$.

В трубке (12, 4) полупроводникового семейства с $p = 2$ (рис. 271) квантовое число L принимает целые значения от 0 до 3. На зонной структуре имеются две пары непрерывных дисперсионных кривых, соответствующих $L = 0$ и 2, а также $L = 1$ и 3, а минимальная щель шириной $E_{11} = 0,46$ эВ наблюдается для перехода с $L = 3$ и $k = 0,79(\pi/h)$.

На рис. 272 и 273 изображены зонные структуры хиральной трубки (10, 5) с $p = 2$ и нехиральной нанотрубки (13, 0) типа «зигзаг» с $p = 1$, которые характеризуются вращательными осями симметрии пятого и тринадцатого порядков. В схеме повторяющихся зон в этих случаях имеются три и семь наборов непрерывных дисперсионных кривых соответственно. Зоны с индексами $(n - L)$ являются непрерывными продолжениями зон L . Ширина запрещенной зоны $E_{11} = 0,816$ эВ для $L = 2$ в нанотрубке (10, 5) и $0,799$ эВ для $L = 9$ в трубке (13, 0). Заметим, что если бы учитывалась только трансляционная симметрия, то минимальная щель в трубке (13, 0) типа «зигзаг» соответствовала бы прямому переходу при $k = 0$, а при учете винтовой симметрии E_{11} отвечает точка $k = \{0,7(\pi/h), L = 9\}$.

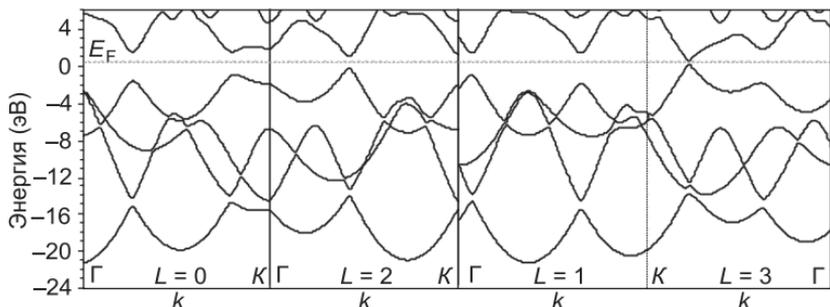


Рис. 271. Зонная структура нанотрубки (12, 4) [372]

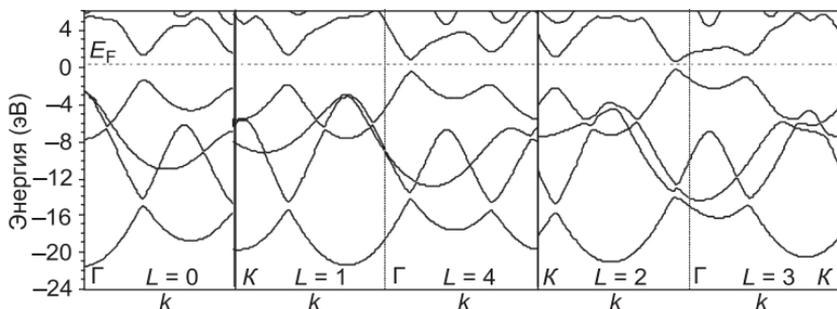


Рис. 272. Зонная структура нанотрубки (10, 5) [372]

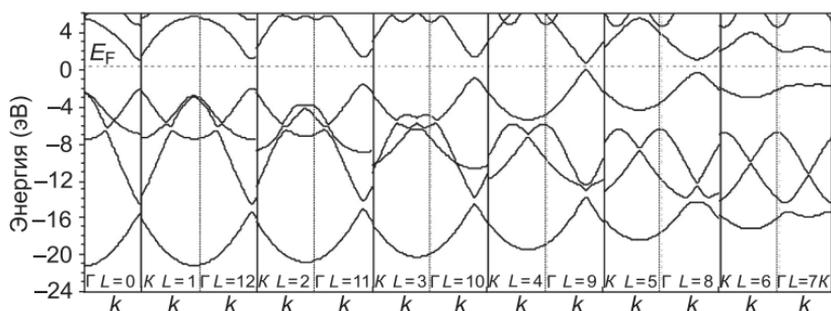


Рис. 273. Зонная структура нанотрубки (13, 0) [372]

Плотности состояний пяти нанотрубок с практически совпадающими диаметрами $d = 10,15 \pm 0,15 \text{ \AA}$, но с различной хиральностью приведены на рис. 274. Хотя зонные структуры этих трубок различаются очень сильно, их полные плотности состояний практически не отличимы. На рис. 275 показан пример парциальных плотностей состояний полупроводниковой нанотрубки.

Нанотрубка (9, 6) с вращательной осью C_3 принадлежит семейству $p = 0$. Как и ожидалось, здесь щель между занятыми и вакантными состояниями отсутствует (рис. 276). Из-за эффектов конечной кривизны связывающие и разрыхляющие зоны перекрываются на $0,15 \text{ эВ}$. В модели повторяющихся зон в зонной структуре наблюдаются два набора непрерывных кривых с $L = 0, 1$ и 2 , причем кривые с $L = 2$ являются продолжениями кривых с $L = 1$.

Нанотрубка (7, 7) типа «кресло» характеризуется металлическим типом зонной структуры, а уровень Ферми пересекает кривую с $L = 0$ при $k = (2/3)\pi/h$ (рис. 277).

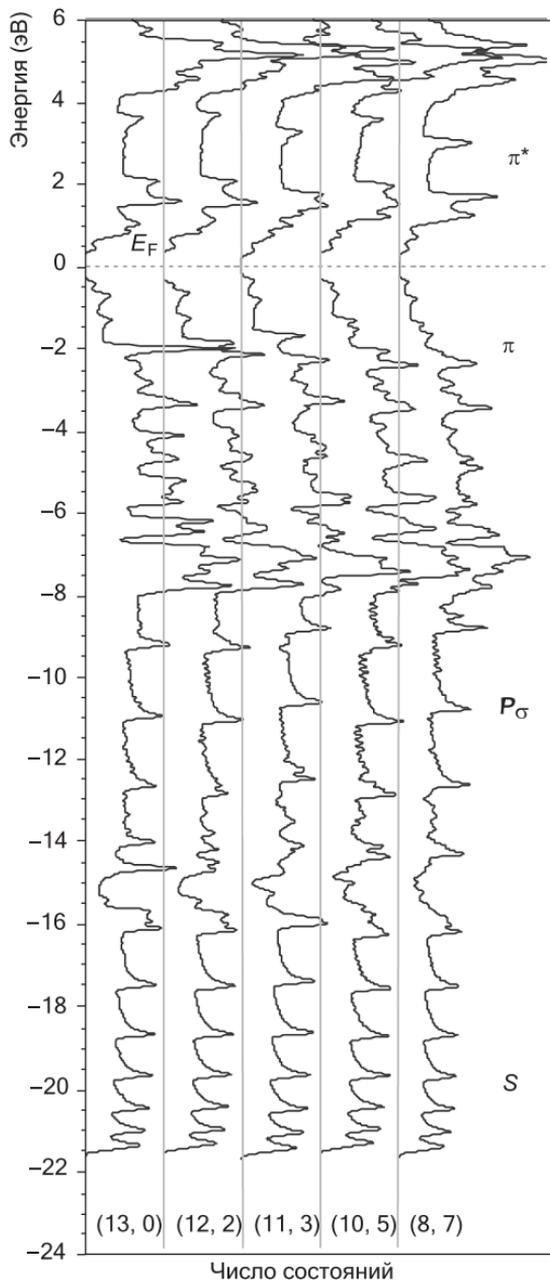


Рис. 274. Плотности состояний пяти нанотрубок с диаметрами $d = 10,15 \pm 0,15 \text{ \AA}$ [372]

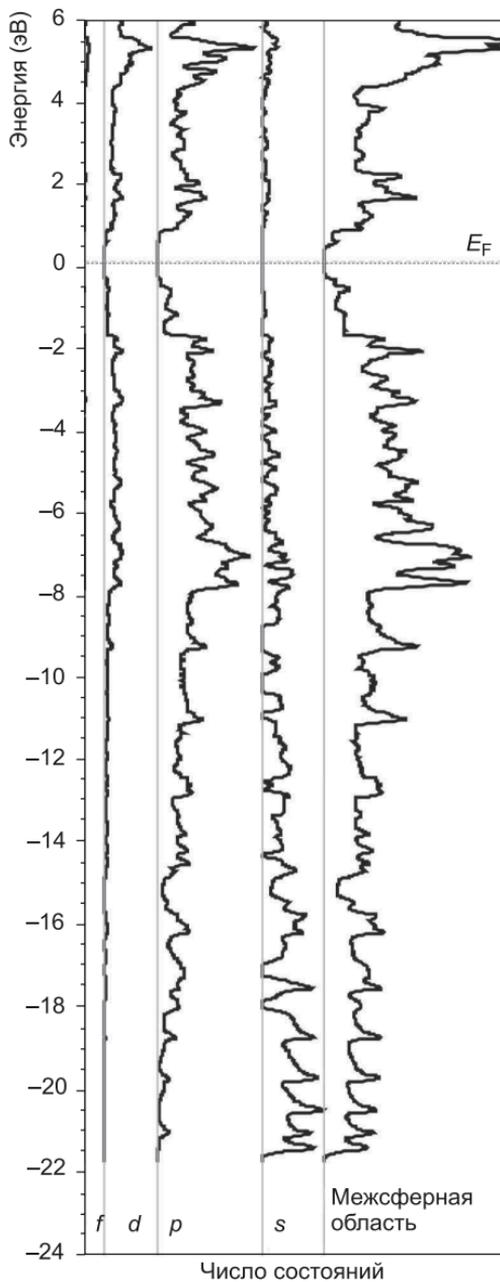


Рис. 275. Парциальные плотности состояний полупроводниковой нанотрубки (12, 2) [372]

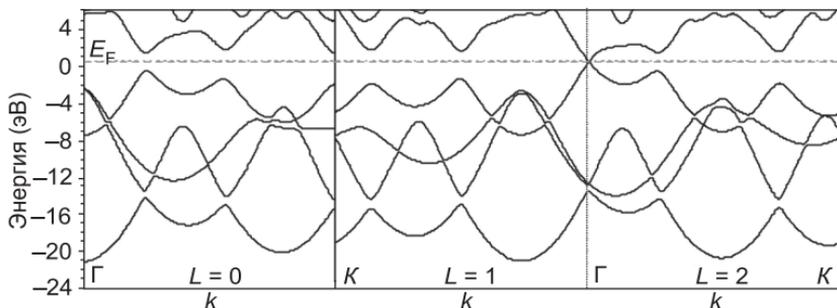


Рис. 276. Зонная структура нанотрубки (9, 6) [372]

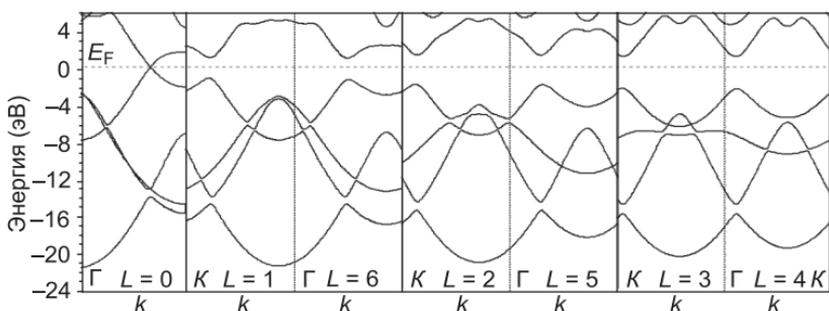


Рис. 277. Зонная структура нанотрубки (7, 7) [372]

В качестве решающей демонстрации эффективности симметризованной версии метода ЛПЦВ обратимся к рис. 278–280, на которых приведены сходимость и зонная структура нанотрубки (100, 99), в трансляционной ячейке которой гигантское число атомов — 118 804. Но даже для этой системы с огромной элементарной ячейкой зонная структура может быть рассчитана с использованием базиса всего из 150 функций, а результаты представляются в стандартном виде четырех дисперсионных кривых валентной зоны и одной низкоэнергетической кривой зоны проводимости. Предсказано, что эта нанотрубка должна быть полупроводником с минимальной щелью в запрещенной зоне $E_{11} = 0,04$ эВ, расположенной вблизи центра зоны Бриллюэна.

Наконец, отметим, что учет винтовой и вращательной симметрии нанотрубок возможен, конечно, и в рамках π -электронного метода ЛКАО. В такой модели базис будет включать всего две π -АО в расчете на истинную, а не трансляционную ячейку. В этом базисе можно построить две симметризованные линей-

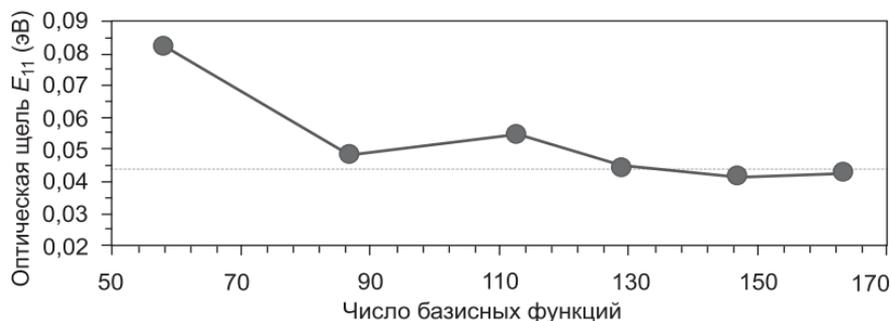


Рис. 278. Зависимость ширины запрещенной зоны от числа базисных функций для нанотрубки (100, 99) [372]

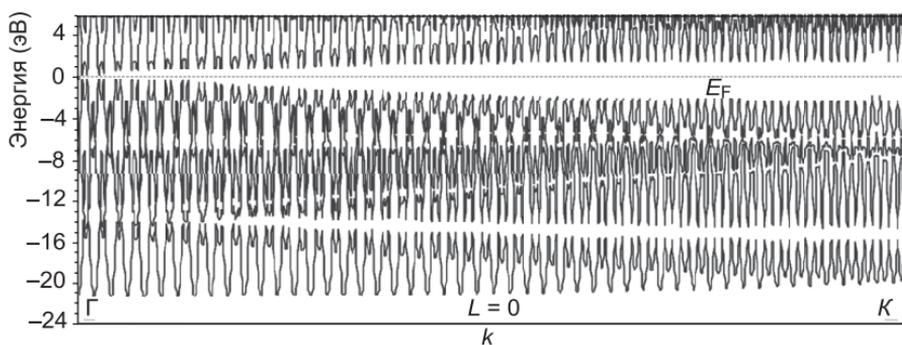


Рис. 279. Полная зонная структура нанотрубки (100, 99)

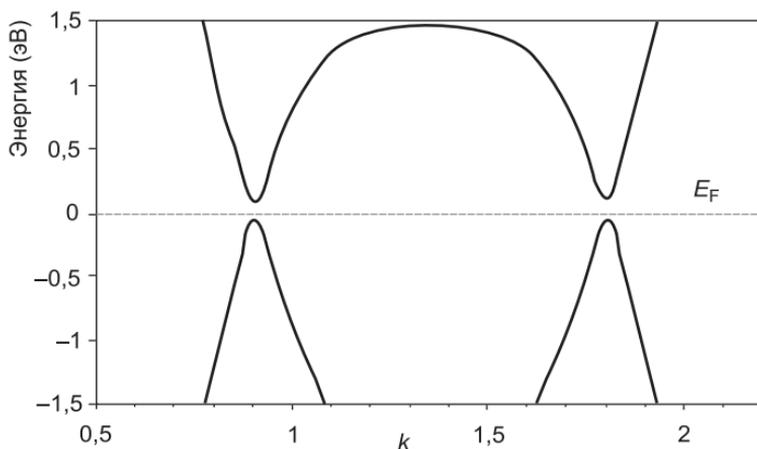


Рис. 280. Электронные уровни нанотрубки (100, 99) в области уровня Ферми

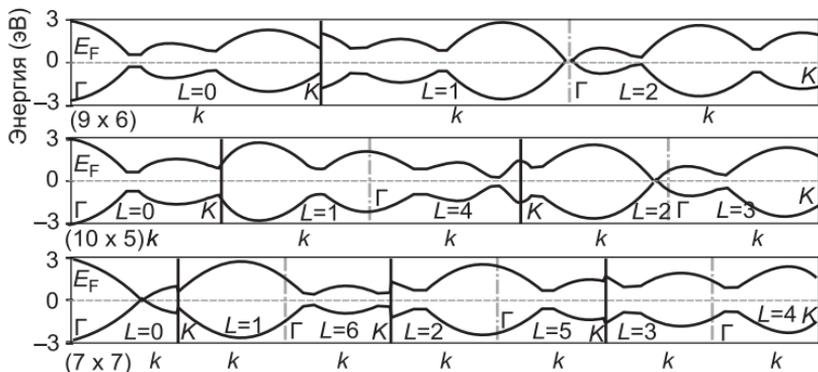


Рис. 281. π -Электронные уровни нанотрубок (9, 6), (10, 5) и (7, 7) в области уровня Ферми [372]

ные комбинации, удовлетворяющие свойствам винтовой и вращательной симметрии. Тогда для π -зон нанотрубки получается секулярное уравнение второго порядка, решение которого через резонансный интеграл V_0 в явном аналитическом виде описывает связывающие и разрыхляющие π -уровни:

$$\varepsilon(k, L) = \pm V_0 \left[3 + 2 \cos\left(\frac{n_1 k - 2\pi L p_1}{n}\right) + 2 \cos\left(\frac{n_2 k - 2\pi L p_2}{n}\right) + 2 \cos\left(\frac{(n_1 + n_2)k - 2\pi L(p_1 + p_2)}{n}\right) \right]^{1/2}. \quad (236)$$

Для двух металлических и одной полупроводниковой нанотрубки рассчитанные с помощью этого уравнения π -электронные уровни приведены на рис. 281; результаты разумно согласуются с более точным методом ЛПЦВ.

2.7. Метод функций Грина для точечных дефектов в нанотрубках

В предыдущих разделах мы рассматривали электронное строение идеальных нанотрубок, обладающих трансляционной и другими типами симметрии. Даже там, где обсуждались зонные структуры или плотности электронных состояний углеродных

или борнитридных нанотрубок с примесными атомами В, N, O и др., было введено довольно «натянутое» допущение о том, что такие примеси равномерно распределены по всей длине нанотрубки т. е. примесь содержится в эквивалентных позициях каждой элементарной ячейки, а следовательно, трансляционная периодичность структуры не нарушается, и выполняется теорема Блоха. Здесь мы опишем иной подход, который позволяет рассчитать электронную структуру нанотрубок с изолированными «точечными» дефектами [377].

Углеродные нанотрубки известны замечательным совершенством своего строения — высококачественная нанотрубка может содержать в среднем не более четырех дефектов на 1 мкм ее длины. Тем не менее, в них, конечно же, могут присутствовать дефекты атомного масштаба: примеси, вакансии, адсорбированные на стенках нанотрубки дополнительные атомы, топологические дефекты, например, пятиугольники, семиугольники, пары пятиугольник–семиугольник вместо двух соседних шестиугольников, изгибы, сочленения участков разного диаметра и хиральности. Все такие дефекты могут формироваться самопроизвольно в процессе синтеза нанотрубок, а могут возникать и при внешнем воздействии на нанотрубки. Дефекты могут быть экспериментально детектированы, изучены, а главное, они могут влиять на свойства нанотрубок, поэтому целенаправленное формирование дефектной структуры можно использовать для дизайна наноматериалов. Например, облучение светом, электронами или ионами инертных газов используют для создания вакансий атомного масштаба [378–380], а облучение ионами H^+ , V^+ и N^+ — для введения соответствующих примесей [381]. Описано даже обратимое создание и аннигиляция дефектов в нанотрубке с помощью острия сканирующего туннельного микроскопа [382]. Присутствие структурных дефектов приводит к изменению электронного строения, транспортных свойств, оптического поглощения, теплоемкости, магнитной восприимчивости нанотрубок, и даже один-единственный дефект может резким образом изменить электрические характеристики такого одномерного проводника [383]. В частности, точечные дефекты в одностенной нанотрубке могут действовать как настраиваемые центры рассеяния электронов, и тем самым нанотрубки с дефектами могут служить элементами одноэлектронных транзисторов, работающих при комнатной температуре, химических сенсоров и др. [384–387].

Понимание того, каким образом несовершенство структуры нанотрубки влияет на ее свойства, исключительно важно, поэтому «неидеальные» нанотрубки интенсивно изучаются. Например, дефекты можно идентифицировать с помощью сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, которые дают прямую информацию о локальной атомной и электронной структуре нанотрубок [388, 389]. Поскольку дефекты нарушают симметрию структуры и в своей окрестности изменяют жесткость нанотрубки, они довольно легко детектируются спектроскопией комбинационного рассеяния света, и при этом удается различить положительно и отрицательно заряженные дефекты [390, 391]. Дефекты обычно являются центрами повышенной реакционной способности в нанотрубке, поэтому с помощью селективного электрохимического осаждения металла в областях дефектов удастся наращивать металлические кластеры и даже делать дефекты видимыми для невооруженного глаза и количественного визуального определения их содержания. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с успехом применяется для детектирования дефектов в нанотрубках, поскольку форма и положение полосы основного $1s$ C-уровня чувствительны к химическому окружению атома C в материале. Локальные центры с неспаренными спинами в нанотрубке изучают методами электронного парамагнитного резонанса [392].

Для приведенного далее расчета электронного строения дефектов в нанотрубке мы будем считать нанотрубку бесконечно длинной и содержащей всего один точечный дефект, например, вблизи начала координат. Для простоты это будет примесь замещения, когда один атом углерода в нанотрубке заменен на бор или азот.

2.7.1. Определения и общие свойства функции Грина

В зонной теории нанотрубок центральной задачей было нахождение волновых функции и собственных энергий как решений уравнения Шрёдингера. Поскольку в системе с дефектами исчезает трансляционная симметрия и потому ее описание в терминах блоховских функций невозможно, целью теории становится прямой расчет плотности электронных состояний в окрестности дефектов. Вычисления волновых функций можно избежать, если вместо них находить функцию Грина.

Напомним, что плотность состояний $n(E)$ определяется как число разрешенных состояний на единицу энергии, лежащих в интервале энергий от E до δE . Для системы с дискретным или непрерывным распределением уровней энергии E_j плотность состояний равна

$$n(E) = \sum_j \delta(E - E_j), \quad (237)$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака, а суммирование осуществляется по всем возможным состояниям.

Для системы, описываемой гамильтонианом \hat{H} , функция Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ определяется как решение уравнения Шрёдингера с источником в позиции \mathbf{r}' :

$$(\hat{H} - E)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (238)$$

Функция Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ содержит такую же полную информацию об электронных свойствах многоатомной системы, что и ее волновая функция.

Используя в качестве базиса собственные функции $\Psi_j(\mathbf{r})$ оператора \hat{H} , отвечающие собственным значениям E_j , и разложение по полному базису для $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ функции

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_j \Psi_j^*(\mathbf{r})\Psi_j(\mathbf{r}'),$$

можно получить следующее спектральное разложение для функции Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_j \frac{\Psi_j(\mathbf{r})\Psi_j^*(\mathbf{r}')}{E - E_j + i\varepsilon}, \quad (239)$$

где ε — бесконечно малая положительная величина.

Покажем теперь, каким образом с помощью функции Грина можно рассчитать плотность состояний и электронную плотность системы. Для этого воспользуемся формулой Сохоцкого:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (E - E_j + i\varepsilon)^{-1} = -i\pi\delta(E - E_j) + P(E - E_j)^{-1}, \quad (240)$$

где $P(E - E_j)^{-1}$ называется главным значением Коши и определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E') P(E - E')^{-1} dE' &= P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(E')}{(E - E')} dE' = \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{E-\varepsilon} \frac{f(E')}{(E - E')} dE' + \int_{E+\varepsilon}^{+\infty} \frac{f(E')}{(E - E')} dE' \right). \end{aligned}$$

(В каком-то смысле можно считать, что функция $P(x)^{-1}$ обладает следующим свойством: $P(x)^{-1} = x^{-1}$ при $x \neq 0$ и $P(x)^{-1} = 0$ при $x = 0$.) Тогда из (237)–(240) следует, что мнимая компонента диагональной части функции Грина $\text{Im } G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)$ описывает локальную плотность состояний в точке \mathbf{r} с помощью уравнения

$$n(\mathbf{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E). \quad (241)$$

Спектральная плотность состояний находится интегрированием локальной плотности состояний по пространственным координатам:

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \int_V \text{Im } G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) d\mathbf{r}. \quad (242)$$

Например, в случае идеальной нанотрубки интегрирование по элементарной ячейке дает полную плотность состояний. Интегрирование по отдельным МТ-областям позволяет рассчитать плотность состояний на атомах, а точнее — внутри МТ-сфер.

Интегрирование мнимой части функции Грина по энергии от дна валентной зоны E_v до уровня Ферми дает возможность найти распределение электронной плотности в многоатомной системе:

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \int_{E_v}^{E_F} \text{Im } G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) dE. \quad (243)$$

Таким образом, для определения как плотности состояний, так и распределения электронной плотности в нанотрубке (неважно — идеальной или с дефектами) требуется рассчитать мнимую компоненту функции Грина при $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$. Практически

расчет функции Грина нанотрубок с точечными дефектами будет осуществляться в два этапа, на первом из которых вычисляется функция Грина идеальной нанотрубки, а на втором этапе учитываются вариации этой функции под влиянием дефектов. Подчеркнем, что такой подход весьма распространен в теории электронного строения дефектов в кристаллах [393–399], а также в π -электронных хюккелевских моделях электронного строения дефектов в нанотрубках [400–406].

2.7.2. Одноэлектронная функция Грина для массива МТ-сфер

Начнем вычисления с рассмотрения одноэлектронной функции Грина для массива не перекрывающихся, сферически симметричных потенциалов произвольной многоатомной системы с трансляционной симметрией. Потенциал такой системы можно записать в виде:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n\alpha}) = V_{n\alpha}(\mathbf{r}),$$

где $\mathbf{R}_{n\alpha}$ — положение атома α в трансляционной ячейке n . Тогда ее функция Грина должна удовлетворять уравнению

$$(-\Delta + V_{n\alpha}(\mathbf{r}) - E)G(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n\alpha}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_{n'\alpha'}; E) = -\delta_{n\alpha, n'\alpha'}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (244)$$

и может быть представлена в виде разложения в ряд по сферическим гармоникам и решениям уравнения Шрёдингера в МТ-сферах [395–398, 407, 408]:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r} + \mathbf{R}^{n\alpha}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}^{n'\alpha'}; E) \Big|_{\mathbf{r} \in \Omega_{n\alpha}, \mathbf{r}' \in \Omega_{n'\alpha'}} = \\ = -i\delta_{n,n'}\delta_{\alpha,\alpha'}\sqrt{E} \sum_L u_{l,n\alpha}(r_{<}, E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) H_{l,n\alpha}(r_{>}, E) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) + \\ + \sum_{L,L'} u_{l,n\alpha}(r, E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) G_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E) u_{l',n'\alpha'}(r', E) Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}). \quad (245) \end{aligned}$$

Здесь \mathbf{r} и \mathbf{r}' — ограниченные МТ-сферами $\Omega_{n\alpha}$ и $\Omega_{n'\alpha'}$ локальные векторные координаты атомов $\{n, \alpha\}$ и $\{n', \alpha'\}$; $r_{<} = \min(r, r')$ и $r_{>} = \max(r, r')$ — минимальное и максимальное значения расстояний r и r' ; $H_{l,n\alpha}(r, E) = u_{l,n\alpha}(r, E) + iN_{l,n\alpha}(r, E)$, где

$N_{l,na}(r, E)$ — нерегулярные решения радиального уравнения Шрёдингера, т. е. расходящиеся при $r \rightarrow 0$, а $u_{l,na}(r, E)$ — его регулярные решения, которые уже неоднократно использовались в предыдущих разделах этой главы.

В правой части уравнения (245) первое слагаемое описывает функцию Грина для задачи рассеяния электрона единичным, сферически симметричным МТ-потенциалом в вакууме, а второе слагаемое через энергозависимые коэффициенты — так называемую структурную функцию Грина $G_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E)$, характеризует влияние пространственного расположения МТ-потенциалов.

2.7.3. Структурная функция Грина для идеальной нанотрубки

Для определения структурной функции Грина $G_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E)$ идеальной нанотрубки воспользуемся ЛПЦВ-моделью ее зонной структуры. Сначала умножим обе части уравнения (245) на $u_{l,na}(r, E)Y_L^*(\hat{r})$, $u_{l',n'\alpha'}(r', E)Y_{L'}^*(\hat{r}')$ и проинтегрируем по МТ-областям атомов $\{n, \alpha\}$ и $\{n', \alpha'\}$:

$$G_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E)\alpha_{l,na}(E)\alpha_{l',n'\alpha'}(E) = i\delta_{n,n'}\delta_{\alpha,\alpha'}\delta_{L,L'}\sqrt{E}[\alpha_{l,na}(E)]^2 + \int G(\mathbf{r} + \mathbf{R}^{n\alpha}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}^{n'\alpha'}; E) \times u_{l,na}(r, E)u_{l',n'\alpha'}(r', E)Y_L^*(\hat{r})Y_{L'}^*(\hat{r}')r^2r'^2 dr dr' d\hat{r} d\hat{r}', \quad (246)$$

где

$$\alpha_{l,na}(E) = \int_0^{r_{na}} [u_{l,na}(r, E)]^2 r^2 dr = \int_0^{r_{na}} [u_{l,na}(r, E_{l,na}) + (E - E_{l,na})\dot{u}_{l,na}(r, E_{l,na})]^2 r^2 dr = 1 + (E - E_{l,na})^2 N_{l,na},$$

причем

$$\int_0^{r_{na}} \int_0^{r_{na}} u_{l,na}(r, E)H_{l,na}(r, E)u_{l,na}(r, E)u_{l,na}(r', E)r^2 dr r'^2 dr' = [\alpha_{l,na}(E)]^2.$$

Вычислим теперь интеграл в правой части (246) с помощью варианта метода ЛПЦВ, в котором учитывается только трансляционная симметрия нанотрубки, и спектрального разложения для функции Грина, которое в этом случае принимает вид:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{c}{\pi} \sum_{\lambda} \int_0^{\pi/c} \frac{\Psi_{\lambda}(\mathbf{r}|k) \Psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}'|k)}{E - E_{k\lambda} + i\varepsilon} dk, \quad (247)$$

где λ нумерует дисперсионные кривые, а k — волновой вектор из неприводимой части зоны Бриллюэна $0 \leq k \leq \pi/c$. В методе ЛПЦВ одноэлектронная волновая функция $\Psi_{\lambda}(\mathbf{r}|k)$ представляется в виде линейной комбинации базисных функций:

$$\Psi_{\lambda}(\mathbf{r}|k) = \sum_{PMN} \alpha_{PMN}^{k\lambda} \Psi_{PMN}(\mathbf{r}|k). \quad (248)$$

Согласно выражениям (70) и (101)–(102) внутри МТ-сферы $\{n, \alpha\}$ в локальной сферической системе координат базисная функция имеет вид:

$$\Psi_{PMN}(\mathbf{r}|k) \Big|_{\mathbf{r} \in \Omega_{n\alpha}} = (r_{n\alpha})^2 D_{lm, n\alpha}^{MNP, k} \Phi_{l, MNP}^{n\alpha, k}(r, E_{l, n\alpha}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (249)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_{l, MNP}^{n\alpha, k}(r, E_{l, n\alpha}) &= a_{lm, n\alpha}^{MNP, k}(r_{n\alpha}) u_{l, n\alpha}(r, E_{l, n\alpha}) + \\ &+ b_{lm, n\alpha}^{MNP, k}(r_{n\alpha}) \dot{u}_{l, n\alpha}(r, E_{l, n\alpha}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{lm, n\alpha}^{MNP, k}(r_{n\alpha}) &= \left\{ I_2(MNP; lm, n\alpha) \dot{u}_{l, n\alpha}(r_{n\alpha}, E_{l, n\alpha}) - \right. \\ &\left. - I_1(MNP; lm, n\alpha) \dot{u}'_{l, n\alpha}(r_{n\alpha}, E_{l, n\alpha}) \right\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{lm, n\alpha}^{MNP, k}(r_{n\alpha}) &= \left\{ I_1(MNP; lm, n\alpha) u'_{l, n\alpha}(r_{n\alpha}, E_{l, n\alpha}) - \right. \\ &\left. - I_2(MNP; lm, n\alpha) u_{l, n\alpha}(r_{n\alpha}, E_{l, n\alpha}) \right\}. \end{aligned}$$

Подставляя волновую функцию в спектральное разложение (247), в локальных координатах МТ-сфер $\{n, \alpha\}$ и $\{n', \alpha'\}$ для функции Грина получаем:

$$G(\mathbf{r} + \mathbf{R}^{n\alpha}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}^{n'\alpha'}; E) \Big|_{\mathbf{r} \in \Omega_{n\alpha}, \mathbf{r}' \in \Omega_{n'\alpha'}} = \frac{c(r_{n\alpha} r_{n'\alpha'})^2}{\pi} \times$$

$$\times \int_0^{\pi/c} dk \sum_{\lambda} (E - E_{k\lambda} + i\varepsilon)^{-1} \sum_{PMN} \sum_{P'M'N'} \alpha_{PMN}^{k\lambda} (\alpha_{P'M'N'}^{k\lambda})^* \times$$

$$\times \sum_L D_{lm, n\alpha}^{MNP, k} \Phi_{l, MNP}^{n\alpha, k}(r, E_{l, n\alpha}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \times$$

$$\times \sum_{L'} (D_{l'm', n'\alpha'}^{M'N'P', k})^* [\Phi_{l', M'N'P'}^{n'\alpha', k}(r, E_{l', n'\alpha'})]^* Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}).$$

Откуда вытекает:

$$\int G(\mathbf{r} + \mathbf{R}^{n\alpha}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}^{n'\alpha'}; E) u_{l, n\alpha}(r, E) u_{l', n'\alpha'}(r', E) \times$$

$$\times Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}) r^2 r'^2 dr dr' d\hat{\mathbf{r}} d\hat{\mathbf{r}}' = \frac{c(r_{n\alpha} r_{n'\alpha'})^2}{\pi} \times$$

$$\times \int_0^{\pi/c} dk \sum_{\lambda} (E - E_{k\lambda} + i\varepsilon)^{-1} \sum_{PMN} \sum_{P'M'N'} a_{PMN}^{k\lambda} (a_{P'M'N'}^{k\lambda})^* D_{lm, n\alpha}^{MNP, k} (D_{l'm', n'\alpha'}^{M'N'P', k})^* \times$$

$$\times \int_0^{r_{n\alpha}} \Phi_{l, MNP}^{n\alpha, k}(r, E_{l, n\alpha}) u_{l, n\alpha}(r, E) r^2 dr \times$$

$$\times \int_0^{r_{n'\alpha'}} \Phi_{l', M'N'P'}^{n'\alpha', k}(r, E_{l', n'\alpha'}) u_{l', n'\alpha'}(r', E) r'^2 dr',$$

где

$$\int_0^{r_{n\alpha}} \Phi_{l, MNP}^{n\alpha, k}(r, E_{l, n\alpha}) u_{l, n\alpha}(r, E) r^2 dr =$$

$$= a_{lm, n\alpha}^{MNP, k}(r_{n\alpha}) + (E - E_{l, n\alpha}) N_{l, n\alpha} b_{lm, n\alpha}^{MNP, k}(r_{n\alpha}).$$

С учетом (246) для структурной части функции Грина идеальной нанотрубки окончательно получаем:

$$\begin{aligned}
 G_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E) &= i\delta_{n,n'}\delta_{\alpha,\alpha'}\delta_{L,L'}\sqrt{E} + \\
 &+ \frac{(r_{n\alpha}r_{n'\alpha'})^2}{2\pi\alpha_{l,n\alpha}(E)\alpha_{l',n'\alpha'}(E)} i^{l-l'}(-1)^{0,5(m+|m|+m'+|m'|)+l+l'} \times \\
 &\times \left[\frac{(2l+1)[(l-|m|)!](2l'+1)[(l'-|m'|)!]}{(l+|m|)!(l'+|m'|)!} \right]^{1/2} \sum_{PMN} \sum_{P'M'N'} (-1)^{M+M'} \times \\
 &\times \exp\left\{ i(k_P Z_{n\alpha} - k_{P'} Z_{n'\alpha'} + M\Phi_{n\alpha} - M'\Phi_{n'\alpha'}) \right\} \times \\
 &\times \left[C_{MN}^J J_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_{n\alpha}) + C_{MN}^Y Y_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_{n\alpha}) \right] \times \\
 &\times \left[C_{M'N'}^J J_{m'-M'}(\kappa_{|M'|,N'} R_{n'\alpha'}) + C_{M'N'}^Y Y_{m'-M'}(\kappa_{|M'|,N'} R_{n'\alpha'}) \right] \times \\
 &\times \int_0^{\pi/c} dk \exp\left[ik(Z_{n\alpha} - Z_{n'\alpha'}) \right] \times \\
 &\times \left[a_{lm,n\alpha}^{MNP,k}(r_{n\alpha}) + (E - E_{l,n\alpha}) N_{l,n\alpha} b_{lm,n\alpha}^{MNP,k}(r_{n\alpha}) \right] \times \\
 &\times \left[a_{l'm',n'\alpha'}^{M'N'P',k}(r_{n'\alpha'}) + (E - E_{l',n'\alpha'}) N_{l',n'\alpha'} b_{l'm',n'\alpha'}^{M'N'P',k}(r_{n'\alpha'}) \right]^* \times \\
 &\times \sum_{\lambda} \left[-i\pi\delta(E - E_{k\lambda}) + P(E - E_{k\lambda})^{-1} \right]^{-1} a_{PMN}^{k\lambda} (a_{P'M'N'}^{k\lambda})^*. \quad (250 \text{ a})
 \end{aligned}$$

Заметим, что здесь, конечно, можно воспользоваться развитым в разд. 2.6.6 вариантом метода ЛПЦВ для описания зонной структуры, в котором учитываются все свойства симметрии углеродной нанотрубки, и снова рассчитать структурную функ-

цию Грина $G_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E)$. В таком случае она принимает вид более полный вид:

$$\begin{aligned}
 G_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E) &= i\delta_{n,n'}\delta_{\alpha,\alpha'}\delta_{L,L'}\sqrt{E} + \\
 &+ \frac{v(r_{n\alpha}r_{n'\alpha'})^2}{4\pi\hbar\alpha_{l,n\alpha}(E)\alpha_{l',n'\alpha'}(E)} i^{l-l'}(-1)^{0,5(m+|m|+m'+|m'|)+l+l'} \times \\
 &\times \left[\frac{(2l+1)[(l-|m|)!](2l'+1)[(l'-|m'|)!]}{(l+|m|)!(l'+|m'|)!} \right]^{1/2} \sum_{PMN} \sum_{P'M'N'} (-1)^{v(M+M')} \times \\
 &\times \sum_{\Lambda=0}^{v-1} \exp\left\{ i \left[k_P - (\Lambda + vM)(\omega/h)Z_{n\alpha} + (\Lambda + vM)\Phi_{n\alpha} \right] \right\} \times \\
 &\times \exp\left\{ i \left[k_{P'} - (\Lambda + vM)(\omega/h)Z_{n'\alpha'} + (\Lambda + vM)\Phi_{n'\alpha'} \right] \right\} \times \\
 &\times \left[C_{MN}^{J,\Lambda} J_{m-\Lambda-vM}(\kappa_{|\Lambda+vM|,N} R_{n\alpha}) + C_{MN}^{Y,\Lambda} Y_{m-\Lambda-vM}(\kappa_{|\Lambda+vM|,N} R_{n\alpha}) \right] \times \\
 &\times \left[C_{M'N'}^{J,\Lambda} J_{m'-\Lambda-vM'}(\kappa_{|\Lambda+vM'|,N'} R_{n'\alpha'}) + C_{M'N'}^{Y,\Lambda} Y_{m'-\Lambda-vM'}(\kappa_{|\Lambda+vM'|,N'} R_{n'\alpha'}) \right] \times \\
 &\times \int_0^\pi dk \exp\left[ik(Z_{n\alpha} - Z_{n'\alpha'}) \right] \left[a_{lm,n\alpha}^{MNP,k,\Lambda}(r_{n\alpha}) + \right. \\
 &+ (E - E_{l,n\alpha}) N_{l,n\alpha} b_{lm,n\alpha}^{MNP,k,\Lambda}(r_{n\alpha}) \left. \right] \times \\
 &\times \left[a_{l'm',n'\alpha'}^{M'N'P',k,\Lambda}(r_{n'\alpha'}) + (E - E_{l',n'\alpha'}) N_{l',n'\alpha'} b_{l'm',n'\alpha'}^{M'N'P',k,\Lambda}(r_{n'\alpha'}) \right]^* \times \\
 &\times \sum_\lambda \left[-i\pi\delta(E - E_{k\lambda}(\Lambda)) + P(E - E_{k\lambda}(\Lambda))^{-1} \right] a_{PMN}^{k\lambda,\Lambda} (a_{P'M'N'}^{k\lambda,\Lambda})^*. \quad (250 \text{ б})
 \end{aligned}$$

Здесь v обозначает наибольший общий делитель параметров n_1 и n_2 , а Λ принимает целые значения от 0 до $v - 1$.

2.7.4. Взаимосвязь между возмущенной и исходной системами

Предположим, что из уравнений

$$(H_0 - E_0)\Psi_0(\mathbf{r}) = 0, \quad (251)$$

и

$$(H_0 - E_0)G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (252)$$

известны волновые функции $\Psi_0(\mathbf{r})$, энергии E_0 и функция Грина $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ невозмущенной системы, т. е. идеальной нанотрубки. Запишем электронное уравнение Шрёдингера для системы с дефектом в виде:

$$(H_0 - E)\Psi(\mathbf{r}) = -\Delta V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}), \quad (253)$$

где H_0 — гамильтониан идеальной нанотрубки, $\Psi(\mathbf{r})$ и E — собственные функции и энергии нанотрубки с дефектом, а $\Delta V(\mathbf{r}) = \tilde{V}(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r})$ — разность потенциалов системы с дефектом и без, причем потенциал $\Delta V(\mathbf{r})$ считается известным и локализованным, т. е. отличным от нуля лишь в некоторой окрестности дефекта.

В простейшем случае одиночной примеси замещения, пренебрегая возмущением потенциала соседних атомов, считают, что ΔV отлично от нуля только в МТ-области замещаемого атома $\{n, \alpha\}$ и обладает сферической симметрией в этой области: $\Delta V = \Delta V(r)$. Сами сферически симметричные МТ-потенциалы удобно характеризовать t -матрицами рассеяния:

$$t_{l, n\alpha}(E) = \int_0^{r_{n\alpha}} j_l(\sqrt{Er})V(r)u_{l, n\alpha}(r, E_{l, n\alpha})r^2 dr. \quad (254)$$

Если рассматривать уравнение (253) как неоднородное, то непосредственной подстановкой (251) и (252) в (253) легко проверить, что его формальное решение, называемое уравнением Липпмана–Швингера, имеет вид:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}) + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \Delta V(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (255)$$

При заданном возмущающем потенциале $\Delta V(\mathbf{r})$ это уравнение связывает волновую функцию возмущенной системы с волновой функцией и функцией Грина исходной невозмущенной

системы. Аналогично выражению (255) уравнение для функции Грина нанотрубки с дефектом запишем в виде:

$$(H_0 - E)\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \Delta V(\mathbf{r})\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E). \quad (256)$$

Тогда функция Грина $\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ возмущенной системы находится из функции Грина $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ невозмущенной системы с помощью интегрального уравнения:

$$\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; E)\Delta V(\mathbf{r}'')\tilde{G}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; E)d\mathbf{r}'', \quad (257)$$

которое называется уравнением Дайсона.

Наконец, структурная функция Грина $\tilde{G}_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E)$ нанотрубки с дефектом может быть найдена из структурной функции Грина $G_{0,L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E)$ идеальной нанотрубки с помощью матричного уравнения Дайсона:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E) &= G_{0,L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E) + \\ &+ \sum_{n'', \alpha''} \sum_{L''} G_{0,L,L''}^{n\alpha, n'\alpha''}(E)\Delta t_{t'', n''\alpha''}(E)\tilde{G}_{L',L''}^{n''\alpha'', n'\alpha'}(E), \end{aligned} \quad (258)$$

которое получается подстановкой структурной функции Грина для МТ-потенциалов (245) в (257);

$$\Delta t_{t'', n''\alpha''}(E) = \tilde{t}_{t'', n''\alpha''}(E) - t_{0,t'', n''\alpha''}(E) \quad (259)$$

есть разность между t -матрицами замещенной и идеальной нанотрубок.

Матрица $\Delta t_{t'', n''\alpha''}(E)$ диагональна, а ее диагональные элементы отличны от нуля только для тех атомов $\{n'', \alpha''\}$, потенциал которых возмущается введением примеси, то есть в уравнении (259) все атомы $\{n, \alpha\}$, $\{n', \alpha'\}$ и $\{n'', \alpha''\}$ относятся к возмущенной окрестности дефекта: это непосредственно замещаемые атомы либо атомы их ближайшего окружения. Уравнение (259) можно рассматривать как матричное уравнение:

$$\tilde{\mathbf{G}}(E) = \mathbf{G}_0(E) + \mathbf{G}_0(E)\Delta \mathbf{t}(E)\tilde{\mathbf{G}}(E), \quad (260)$$

решение которого имеет вид:

$$\tilde{\mathbf{G}}(E) = [\mathbf{1} - \mathbf{G}_0(E)\Delta \mathbf{t}(E)]^{-1} \mathbf{G}_0(E). \quad (261)$$

Если к области дефекта отнести d атомов и в разложении по l учесть члены до l_{\max} включительно, то уравнение для $\tilde{\mathbf{G}}(E)$ будет матричным уравнением размерности $d(l_{\max} + 1)^2$. Например,

для одиночной примеси замещения в пренебрежении возмущением МТ-потенциалов соседних атомов $d = 1$. Если при этом учитывать только s - и p -состояния, то $l_{\max} = 1$, а уравнение для структурной функции Грина нанотрубки с дефектом оказывается уравнением всего лишь четвертого порядка. И это притом, что учитываются взаимодействия примеси со всей бесконечной системой атомов исходной нанотрубки.

2.7.5. Плотности состояний

Далее, зная структурную функцию Грина $G_{L,L'}^{n\alpha, n\beta'}(E)$ для идеальной или дефектной нанотрубок, для них можно рассчитать функции Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$, а затем парциальные и полную плотности состояний для МТ-области любого атома. Будем считать, что этот атом расположен в начальной элементарной ячейке, т. е. $\mathbf{R}^{n\alpha} = \mathbf{R}^{n'\alpha'} = \mathbf{0}$, тогда уравнение (245) принимает вид:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \Big|_{\mathbf{r} \in \Omega_{00}, \mathbf{r}' \in \Omega_{00}} = \\ = -i\sqrt{E} \sum_L u_{l,00}(r_{<}, E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) [u_{l,00}(r_{>}, E) + iN_{l,00}(r_{>}, E)] Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}') + \\ + \sum_{L,L'} u_{l,00}(r, E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) G_{L,L'}^{00,00}(E) u_{l',00}(r', E) Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}'). \end{aligned} \quad (262)$$

Возьмем мнимую компоненту от обеих частей этого уравнения, положим $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ и проинтегрируем результат по объему МТ-сферы. В результате для полной плотности состояний в окрестности атома находим:

$$n_{MT}(E) = -\frac{1}{\pi} \int_{V_{MT}} \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) d\mathbf{r} = \frac{1}{\pi} \sum_L \alpha_{l,00} [\sqrt{E} - \text{Im} G_{L,L}^{00,00}(E)]. \quad (263)$$

Полная плотность состояний $n_{MT}(E)$ очевидным образом разлагается в ряд по парциальным $n_{MT}^l(E)$:

$$n_{MT}(E) = \sum_L n_{MT}^L(E) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l n_{MT}^{l,m}(E) = \sum_{l=0}^{\infty} n_{MT}^{l,m}(E), \quad (264)$$

$$n_{MT}^l(E) = \frac{\alpha_{l,00}}{\pi} \sum_{m=-l}^l [\sqrt{E} - \text{Im} G_{L,L}^{00,00}(E)]. \quad (265)$$

Для идеальной нанотрубки в (262) можно подставить явное выражение для мнимой части диагональных матричных элементов структурной функции Грина (250), которое принимает особенно простой вид, если выбрать начало цилиндрических координат Z и Φ на центре рассматриваемого атома, полагая в (250 а) $Z_0 = 0$ и $\Phi_0 = 0$:

$$\begin{aligned} \text{Im} G_{L,L}^{00,00}(E) = & \sqrt{E} - \frac{(r_{00})^2}{2\pi[\alpha_l^{00}(E)]^2} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \sum_{PMN} \sum_{PM'N'} (-1)^{M+M'} \times \\ & \times \left[C_{MN}^J J_{m-M} \left(\kappa_{|M|,N} R_{00} \right) + C_{MN}^Y Y_{m-M} \left(\kappa_{|M|,N} R_{00} \right) \right] \times \\ & \times \left[C_{M'N'}^J J_{m'-M'} \left(\kappa_{|M'|,N'} R_{00} \right) + C_{M'N'}^Y Y_{m'-M'} \left(\kappa_{|M'|,N'} R_{00} \right) \right] \times \\ & \times \int_0^{\pi/c} dk \left[a_{lm,00}^{MNP,k}(r_{00}) + (E - E_{l,00}) N_{l,00} b_{lm,00}^{MNP,k}(r_{00}) \right] \times \\ & \times \left[a_{lm,00}^{M'N'P',k}(r_{00}) + (E - E_{l,00}) N_{l,00} b_{lm,00}^{M'N'P',k}(r_{00}) \right] \times \\ & \times \sum_{\lambda} \pi \delta(E - E_{k\lambda}) a_{PMN}^{k\lambda} \left(a_{PM'N'}^{k\lambda} \right)^*. \end{aligned} \quad (266)$$

2.7.6. Точечные примеси В и N в карбине и нанотрубках

Начнем обсуждение результатов с борной и азотной примесей в линейной углеродной цепочке — карбине — с чередующимися ординарными и тройными связями $(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C})_{\infty}$. Локальная плотность состояний в областях МТ-сфер атомов углерода чистого карбина, определенная на основании мнимой части функции Грина, приведена на рис. 282, а.

Как уже отмечалось выше при обсуждении зонной структуры карбина и как это видно из плотности состояний, такая полимерная цепочка должна быть полупроводником с шириной запрещенной зоны около 1 эВ. Приведенные на этом же рисунке локальные плотности состояний для одиночных примесных атомов бора и азота, рассчитанные с помощью уравнения Дайсона,

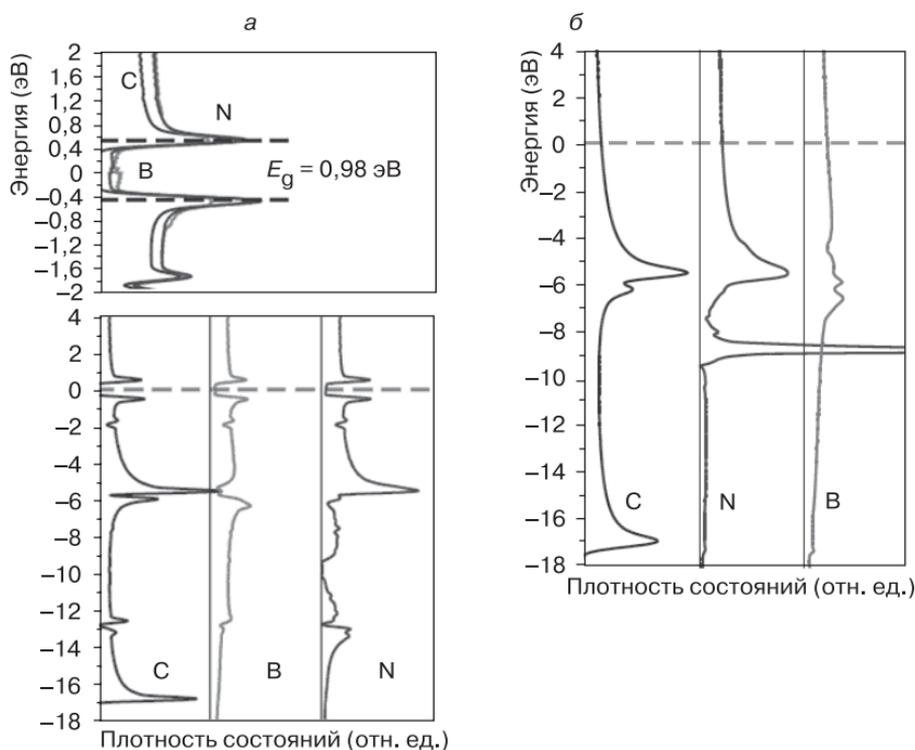


Рис. 282. Локальные плотности состояний в карбине $(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C})_\infty$ с альтернированием углеродных связей (а) и без $(\text{C}=\text{C})_\infty$ (б). Здесь и на рис. 283: нижние диаграммы соответствуют всей валентной зоне и зоне проводимости, а верхние — результаты для области уровня Ферми; С, В и N соответствуют идеальной системе, углеродным трубкам с борной и азотной примесью соответственно

показывают, что под действием как борной, так и азотной примеси щель в запрещенной зонные закрывается, причем локальная плотность состояний в области щели для борной примеси больше, чем для азотной. Азотная примесь почти не оказывает влияния на интенсивности ван-хововских сингулярностей идеальной системы, которые расположены при $+0,5$ и $-0,5$ эВ относительно уровня Ферми и отвечают потолку валентной зоны и дну зоны проводимости. Под влиянием борной примеси высота этих пиков снижается. Кроме этих пиков вблизи уровня Ферми на плотности состояний идеального карбина наблюдается двойной пик с максимумами около $-5,5$ и -6 эВ. В случае борной примеси в этой энергетической области наблюдается не пик, а четко выраженный провал; в случае азотной примеси имеет

место только небольшое сглаживание полосы. Характерный для идеального карбина пик локальной плотности при -17 эВ, отвечающий дну валентной s -зоны, отсутствует на локальных плотностях состояний обеих примесей.

Линейная цепочка из двойных углеродных связей $(C=C)_\infty$, то есть карбин без альтернирования, который может быть стабилен при высоком давлении, характеризуется металлическим типом зонной структуры и плотности состояний, как это можно видеть из рис. 282, б. Подобно металлическим углеродным нанотрубкам, здесь уровень Ферми пересекает π -зону и разделяет занятые связывающие и разрыхляющие π -состояния. Замена атома углерода на бор или азот не приводит к появлению запрещенной зоны, а сопровождается лишь возрастанием плотности состояний на уровне Ферми на 16 и 27%, соответственно, при сохранении металлического характера электронной структуры системы. Только азотная примесь дает интенсивный узкий пик локальной плотности состояний вблизи $-8,5$ эВ, а сглаживание полосы между -4 и -7 эВ характерно для борного дефекта.

Перейдем теперь к нанотрубкам (13, 0), (12, 2), (11, 3), (10, 5), (9, 6), (8, 7), (7, 7) и (12, 4) с диаметрами около 10 \AA , зонная структура которых уже описана в разделе, посвященном хиральным нанотрубкам, а также к нанотрубкам (5, 5), (8, 2) и (10, 0) меньшего диаметра ($7,41 \pm 0,42 \text{ \AA}$). Напомним, что в этих рядах встречаются полупроводниковые, полуметаллические и металлические нанотрубки разной хиральности. Рис. 283, а, на котором приведены локальные плотности электронных состояний для МТ-областей атомов N и B в нанотрубке (7, 7), иллюстрирует влияние точечной примеси на электронное строение нанотрубок типа «кресло». Можно видеть, что введение примеси сопровождается заметным изменением плотности состояний в окрестности уровня Ферми, но не приводит к образованию щели. В области $\pm 0,7$ эВ относительно уровня Ферми локальная плотность состояний трубки, оставаясь постоянной, возрастает на 50% в окрестности примеси азота. В МТ-области бора плотность состояний еще выше.

Сопоставление этих результатов с рис. 283, б, где приведены аналогичные данные для нанотрубки (5, 5), свидетельствует о том, что влияние борной и азотной примеси качественно не зависит от диаметра трубок этого структурного типа и не сопровождается разрушением металлического типа электронной структуры системы.

Бездефектная нанотрубка (9, 6) принадлежит полуметаллическому семейству трубок, в которых отсутствует щель между валентной зоной и зоной проводимости. Более того, по данным расчетов зонной структуры методом ЛПЦВ в этой трубке из-за эффектов кривизны имеет место перекрывание связывающих и разрыхляющих состояний величиной 0,15 эВ, которое приводит к появлению пика плотности состояний точно на уровне Ферми (рис. 283, в). При замещении углерода бором или азотом плотность состояний в этой области возрастает. Наиболее сильно это проявляется в случае азотной примеси, а под влиянием борного дефекта происходит некоторое сглаживание структуры из трех пиков на плотности состояний в интервале от $-0,5$ до $+0,5$ эВ.

Идеальная хиральная нанотрубка (8, 2) также принадлежит полуметаллическому ряду, однако здесь из-за высокой кривизны цилиндрической поверхности образуется минищель шириной 0,13 эВ между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости, и в результате на уровне Ферми образуется провал, а не пик на плотностях состояний (рис. 283, г). Соответствующий минимум сохраняется и при переходе к примесным атомам бора и азота, несмотря на общее возрастание локальных плотностей состояний в диапазоне от -1 до $+0,5$ эВ.

Рис. 283, д–к иллюстрируют влияние бора и азота на электронное строение полупроводниковых нанотрубок диаметром около 10 \AA , содержащих до 676 атомов в элементарной трансляционной ячейке [в случае трубки (8, 7)]. Во всех полупроводниковых нанотрубках в области оптической щели влияние бора и азота резко различается. Локализованные состояния бора закрывают, а азотные не закрывают оптические щели полупроводниковых нанотрубок. В области оптической щели влияние атома азота ограничено небольшим возрастанием плотности состояний непосредственно под уровнем Ферми и выше него. Из рис. 283, л, на котором приведены результаты расчетов влияния примесей на нанотрубку (10, 0), следует, что то же самое справедливо и для полупроводниковой трубки меньшего диаметра.

За пределами области уровня Ферми вплоть до s -дна валентной зоны влияние примесей на все нанотрубки приближенно одинаково. При переходе от углерода к бору локальная плотность состояний в области МТ-сферы убывает и пики почти сглаживаются. В целом, влияние азота противоположно: локальная плотность азота несколько больше углеродной, а сглаживание полос менее выражено.

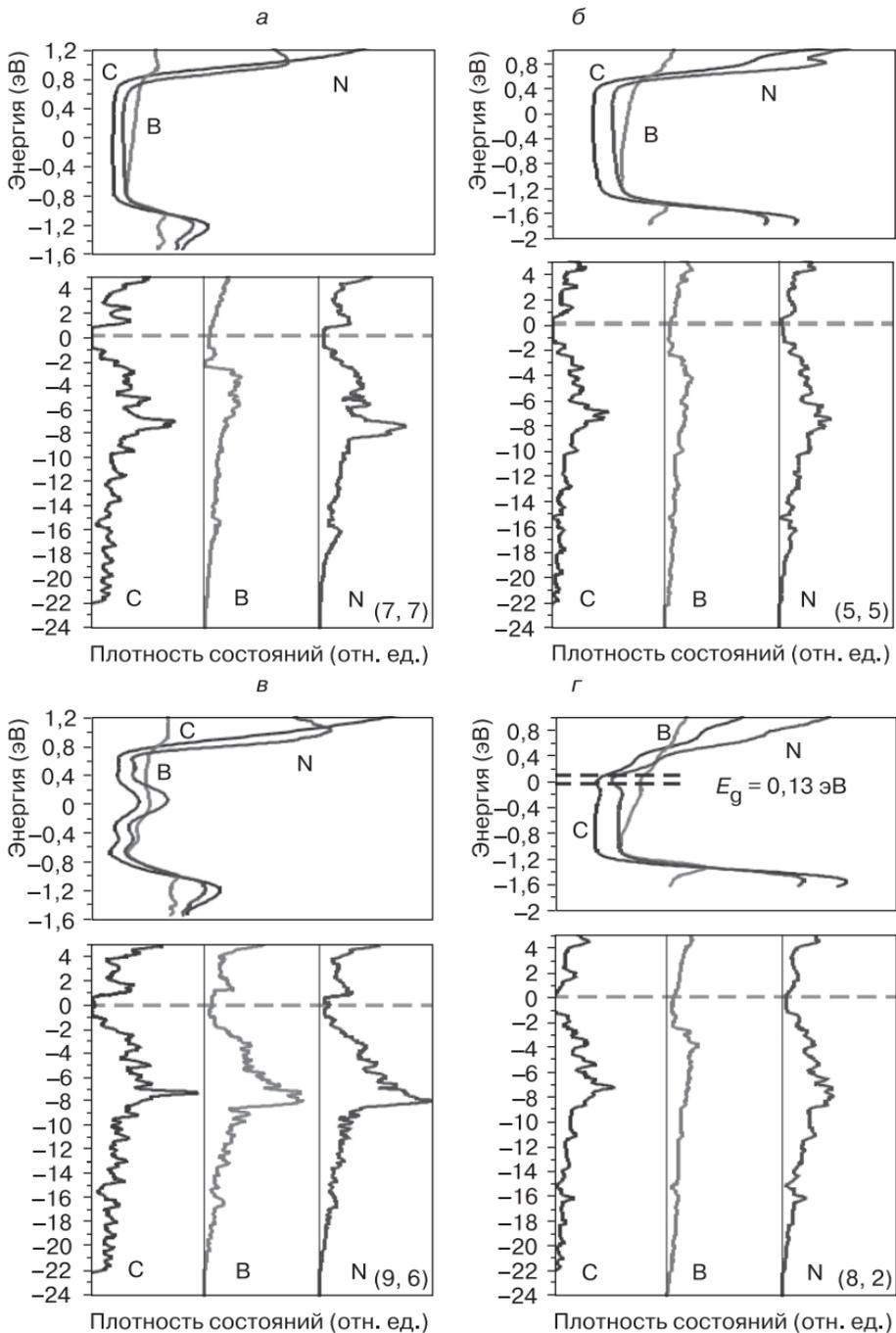


Рис. 283. Локальные плотности состояний нанотрубок: *а* — (7, 7); *б* — (5, 5); *в* — (9, 6); *г* — (8, 2); *д* — (10, 5); *е* — (12, 4); *ж* — (13, 0); *з* — (12, 2); *и* — (11, 3); *к* — (8, 7); *л* — (10, 0)

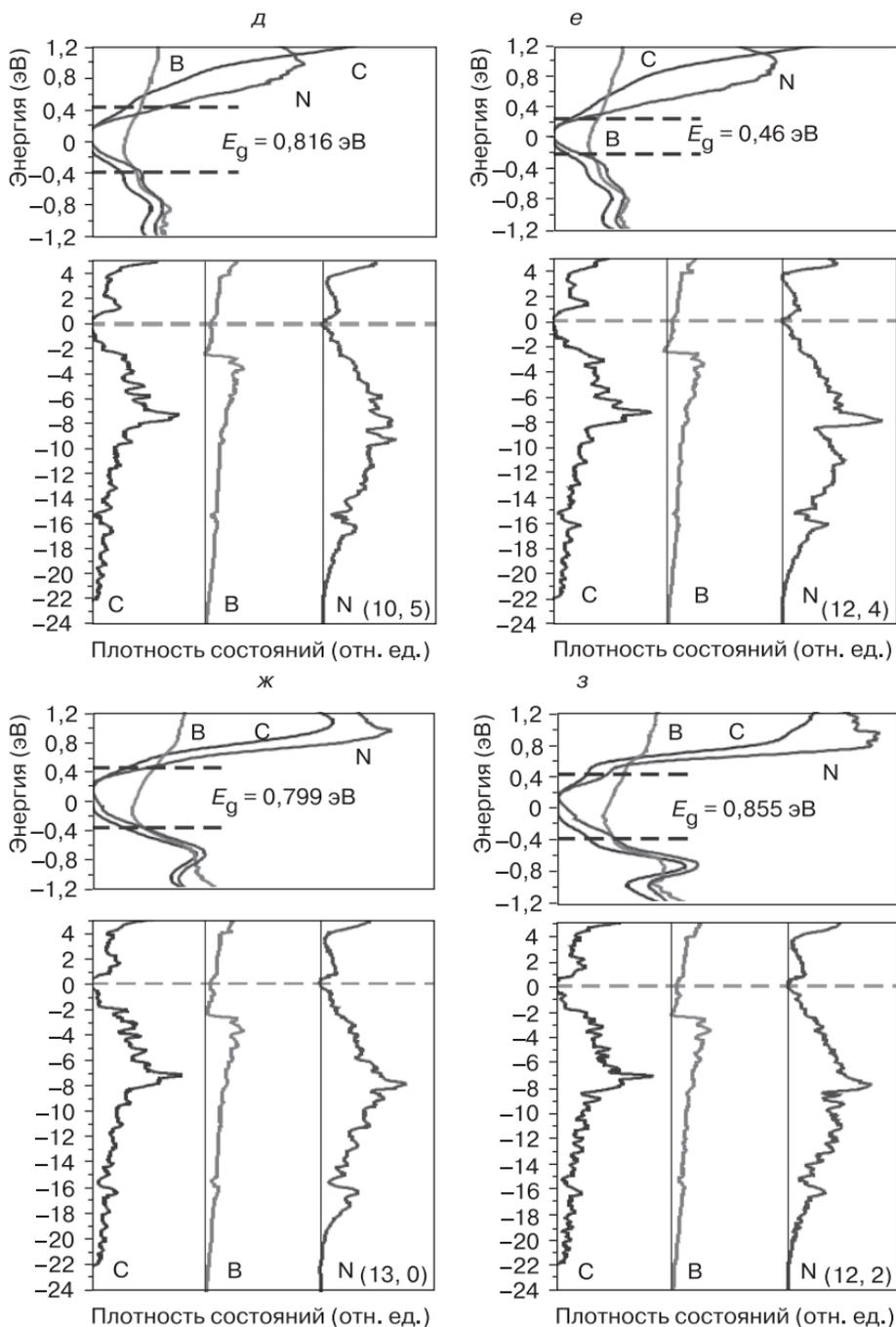


Рис. 283. (продолжение)

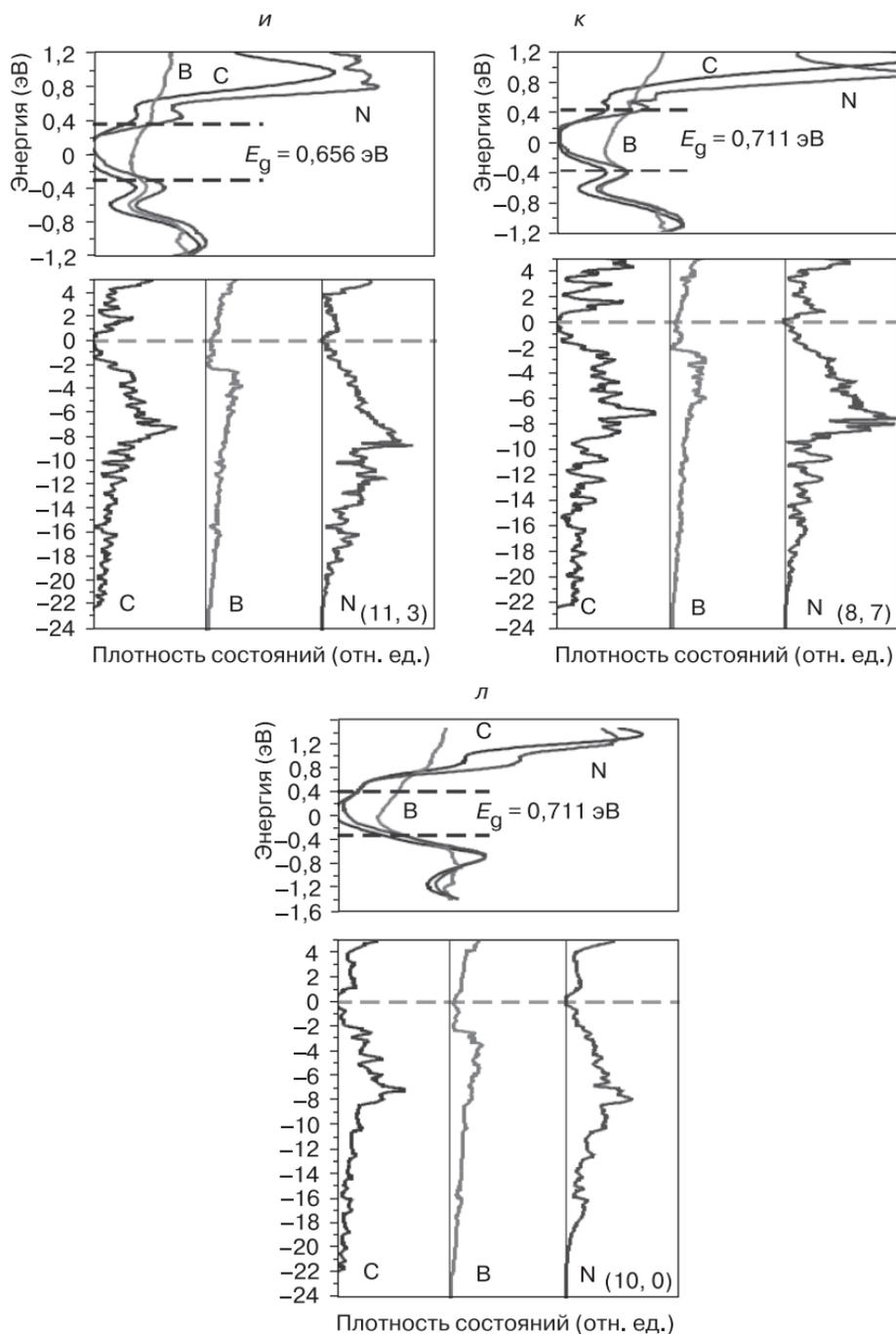


Рис. 283. (окончание)

2.8. Электродинамика нанотрубок

В настоящее время в науках о наноматериалах формируется новое направление — наноэлектродинамика, суть которого состоит в объединении макроскопической электродинамики и микроскопической квантовой теории электронных свойств низкоразмерных структур, прежде всего, нанотрубок. Эти исследования включают линейную и нелинейную оптику, электродинамику и квантовую электродинамику нанотрубок, эффекты переноса излучения и антенные свойства нанотрубок и композитов на их основе, в также оценку электромагнитной совместимости электронных устройств на нанотрубоках, что совершенно необходимо для выявления источников возможных шумов в таких устройствах. Несмотря на то, что данная область исследований выходит за традиционные рамки квантовой химии, результаты квантово-химических расчетов электронной зонной структуры нанотрубок обязательно учитываются и используются в качестве одной из стартовых точек для предсказания электромагнитных свойств нанотрубок.

Лаборатория электродинамики неоднородных сред Института ядерных проблем Белорусского государственного университета является известным центром развития наноэлектродинамики, и здесь мы хотим дать небольшое введение в идеи наноэлектродинамики нанотрубок, следуя, в основном, работам этого коллектива в лице Г. Я. Слепяна, С. А. Максименко и др.

2.8.1. Волновой импеданс и квант сопротивления

Свободное электромагнитное излучение представляет собой поперечное поле, в котором напряженности электрического (\mathbf{E}) и магнитного (\mathbf{H}) полей и единичный вектор направления распространения \mathbf{m} образуют ортогональную тройку векторов. При этом выполняется равенство $\mathbf{E} = Z_0[\mathbf{m}, \mathbf{H}]$, где величина Z_0 определяет количественную взаимосвязь между напряженностями электрического и магнитного полей и называется импедансом среды [409]. Для вакуума $Z_0 = 120\pi$ Ом, это фундаментальная физическая константа. С другой стороны, электронные приборы с размерами порядка де-бройлевской волны электрона имеют на постоянном токе сопротивление порядка кванта сопротивления: $R_Q \cong h/e^2 = 25$ кОм [410]. Отношение этих величин $\alpha = Z_0/R_Q = e^2/(2\pi\hbar c) = 1/137$ (здесь c — скорость света) также

является фундаментальной физической величиной, называемой в квантовой электродинамике постоянной тонкой структуры [411]. Малость этой величины является одним из краеугольных камней современной квантовой электродинамики. Фактически она означает малость взаимодействия электрон-позитронного и электромагнитного полей (точнее, саму возможность разделения единого квантового поля на электромагнитное и электрон-позитронное). Равенство отношения двух характерных импедансов именно этой величине, конечно, не является случайным. Оно означает принципиально разную структуру свободного (т. е. дальнего) и ближнего (т. е. связанного с квантовыми частицами) электромагнитных полей.

Сказанное свидетельствует о том, что импеданс свободного пространства для электромагнитного излучения и импедансы типичных наноэлектронных цепей оказываются несогласованными. Поэтому излучение текущих в них токов является малоэффективным. С другой стороны, верна и обратная ситуация: свободное электромагнитное излучение с малой эффективностью возбуждает электрические токи в нанопеях. Поэтому в наноэлектронике необходимо принятие специальных мер по согласованию источников сторонних электродвижущих сил (э. д. с.) с нанопеями и нанопеями со свободным пространством. Проблема такого согласования, вообще говоря, была успешно решена в классической радиотехнике. Элементы, преобразующие ближнее (квазистационарное) поле электрических цепей в дальнее поле электромагнитного излучения носят название передающих антенн. Соответственно, элементы, осуществляющие обратное преобразование, называются приемными антеннами (в ряде случаев для них используется также термин «ректенны»). Элементы, соединяющие различные электрические цепи, называются интерконнекторами.

Попытка механически распространить опыт классической радиотехники на нанообъекты не оказалась успешной. Причина в том, что макроскопические проводники и проводящие наноэлементы взаимодействуют с электромагнитным излучением по различным законам. Действительно, макроскопические металлические образцы в сверхчастотном электромагнитном поле ведут себя подобно идеальным проводникам. Это означает, что электромагнитное излучение почти полностью отражается от границ металла. Прошедшее внутрь металла излучение сосредотачивается в тонком приповерхностном слое и потому характе-

ризуется весьма малым поглощением (такое взаимодействие электромагнитного излучения с веществом называется скин-эффектом [412, 413]). В связи с этим при передаче электромагнитного излучения по проводу либо по линии из двух проводов (двухпроводной линии) движение основной части электромагнитной энергии происходит в свободном пространстве, хотя и направляется по проводам. Скорость движения волны близка к скорости света c , а волновое сопротивление таких линий передачи близко к Z_0 , что делает их согласование со свободным пространством сравнительно несложным.

Для нанообъектов положение оказывается иным. В них скин-эффект невозможен в принципе (радиус нанопровода существенно меньше толщины скин-слоя для практически любого материала). В результате распространение волны сопровождается ее сильным замедлением и существенным поглощением. Можно сказать, что такая волна не является чисто электромагнитной — в ее формировании существенно участие частиц конденсированной материи (электронов проводимости в металлах, электронно-дырочных пар в проводниках). Фактически в конденсированной среде образуются связанные состояния заряженных частиц и фотонов. Эти состояния, часто называемые квазичастицами, имеют квантовую природу; в частности, они характеризуются дискретными значениями энергии [414].

Возможность существования квазичастиц различных типов является характерным свойством нанообъектов. В качестве примеров можно отметить плазмоны в нанопроводах из благородных металлов [414] и экситон-поляритоны в полупроводниковых нанопроводах [414]. Подобные квазичастицы существуют и в углеродных нанотрубках. Они представляют собой связанные состояния фотонов и π -электронов атомов углерода. Ниже мы остановимся на свойствах таких квазичастиц подробнее. Именно они определяют перспективы применения углеродных нанотрубок как интерконнекторов и nanoантенн.

2.8.2. Углеродная нанотрубка как линия передачи электромагнитных волн

Рассмотрим проводящую углеродную нанотрубку диаметром d , расположенную параллельно заземленной полуплоскости и на расстоянии a от нее (рис. 284, a). Пусть нанотрубка находится под переменным электрическим потенциалом. В результате по

ней течет переменный электрический ток. Если частота приложенного напряжения достаточно велика (примерно от 100 до 10 000 Гц), то электромагнитное поле, распространяясь вдоль оси нанотрубки, существенно запаздывает. Это означает, что между токами (и напряжениями) в различных точках вдоль оси нанотрубки существует фазовый сдвиг, зависящий от частоты.

Зависимость наводимого тока от приложенного напряжения определяет характеристики нанотрубки как электрического проводника. С различных позиций эта задача рассматривалась в работах [415–424]. Прежде всего, отметим, что проводимость нанотрубки определяется не классическими, а квантовыми законами движения π -электронов. Процесс переноса заряда под действием приложенного напряжения осуществляется по нескольким независимым каналам, имеющим различную квантовую природу. Во-первых, электроны проводимости могут иметь противоположно направленные спины (спиновое вырождение). Далее, для каждой ориентации спина зонная структура нанотрубки в точке уровня Ферми двукратно вырождена. Таким образом, в этой проводящей структуре имеются четыре параллельных канала, каждый из которых вносит идентичный вклад в полный ток, и это должно учитываться при построении эквивалентной электрической схемы нанотрубки (рис. 284, б). Согласно [417–424], нанотрубка может рассматриваться как бесконечно длинная электрическая цепь, единичный интервал которой характеризуется тремя электрическими параметрами L_k , C_Q , C_{ES} , которые называются, соответственно, кинетической индуктивностью, квантовой емкостью и электростатической емкостью. Они имеют различную физическую природу и ниже будут рассмотрены независимо.

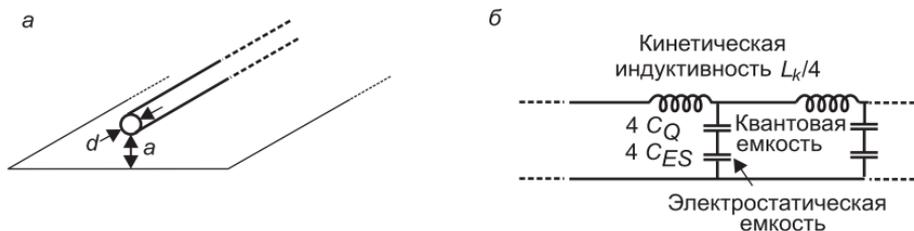


Рис. 284. Углеродная нанотрубка над заземленной плоскостью (а) и эквивалентная схема для одиночной нанотрубки над заземленной плоскостью (б)

2.8.2.1. Кинетическая индуктивность

Энергия носителей заряда в нанотрубке длиной $L_{\text{НТ}}$ квантуется. Квант энергии равен $\delta E = \hbar v_F / L_m$, где v_F — скорость электронов в Ферми-точке нанотрубки. Кванту энергии δE соответствует величина тока $I = 2e\delta E / \hbar$ [422]. В классической магнитостатике запасенная энергия магнитного поля W связана с протекающим по проводнику током равенством $W = LI^2/2$ [413]. Коэффициент пропорциональности L называется индуктивностью и определяется геометрией проводника и магнитными свойствами материала. Индуктивность характеризует способность системы запасать магнитную энергию.

Квант энергии δE , величина тока и кинетическая индуктивность L_k связаны равенством $\delta E = L_k I^2 / 2$. Величина L_k несет применительно к нанотрубке тот же смысл, что и величина L для обычного макроскопического проводника. Легко видеть, что кинетическая индуктивность пропорциональна длине нанотрубки, поэтому удобно характеризовать способность нанотрубки запасать энергию посредством удельной кинетической индуктивности, приходящейся на единицу длины:

$$L_k = \frac{L_k}{L_{\text{НТ}}} = \frac{\hbar}{2e^2 v_F}. \quad (267)$$

Кинетическая индуктивность через фермиевскую скорость определяется электронной структурой материала, но явно не зависит от радиуса нанотрубки. Формула (267) относится к одиночному каналу проводимости. Однако, как было сказано выше, имеется четыре параллельных канала, поэтому полная индуктивность при этом отличается от (267) фактором $1/4$ (см. рис. 284, б).

2.8.2.2. Электростатическая емкость

Электрическое напряжение, приложенное к нанотрубке, наводит на ней поверхностные заряды, аккумулирующие электрическую энергию. Эта энергия связана с величиной заряда Q равенством $W = Q^2 / (2C_{EQ})$, где C_{EQ} — коэффициент пропорциональности, называемый электростатической емкостью [413]. Для бесконечно длинной нанотрубки удобно ввести энергию и заряд на единицу длины. Тогда C_{EQ} будет характеризовать спо-

способность единичного участка нанотрубки запасать электрическую энергию. Величина C_{EQ} выражается равенством [422]:

$$C_{EQ} \cong \frac{2\pi}{\ln(a/d)} E_d, \quad (268)$$

где E_d — диэлектрическая проницаемость окружающей среды. Равенство (268) обеспечивает погрешность порядка 1% при $a > 2d$.

2.8.2.3. Квантовая емкость

Понятие электростатической емкости относится к классическому проводнику, заряд которого (а соответственно, и энергия) может быть изменен на бесконечно малую величину. Нанотрубка является квантовым проводником, энергия которого изменяется квантами величины δE . Энергии δE соответствует один электрон с зарядом e . Поэтому истинная электрическая емкость нанотрубки представляет собой последовательное соединение электростатической емкости C_{EQ} и квантовой емкости C_Q . Квантовая емкость определяется равенством $e^2/(2C_Q) = \delta E$ [422]. Тогда для квантовой емкости на единицу длины получаем:

$$C_Q = \frac{8e^2}{\hbar v_F}. \quad (269)$$

Величина (269) относится к одиночному каналу проводимости. Учет четырех параллельно соединенных каналов приводит к четырехкратному увеличению полной квантовой емкости, как это показано на рис. 284, б.

2.8.2.4. Сверхвысокочастотные интерконнекторы на углеродных нанотрубках

Итак, углеродную нанотрубку в сверхвысокочастотном и терагерцовом диапазонах можно рассматривать как линию передачи, эквивалентная схема которой показана на рис. 284, б. Погонные параметры линии передачи определяются выражениями (267)–(269). Эти утверждения позволяют сделать ряд выводов о возможных применениях углеродных нанотрубок в современной наноэлектронике. Во-первых, вдоль нанотрубки может распространяться электромагнитная волна с фазовой скоростью $v \approx 1/(L_k C_Q)^{1/2} \cong v_F$, которая на два порядка меньше

скорости света c в свободном пространстве. Это кардинально отличает нанотрубку от обычных макроскопических кабелей, используемых в радиотехнике (однопроводных, двухпроводных, коаксиальных, микрополосковых линий, полых волноводов и т. д. [425]). В линиях передачи радиодиапазона фазовая скорость волны близка к c , а в полых волноводах превышает ее. Замедление электромагнитной волны нанотрубкой было предсказано в работах [417–421, 424–427]. Следует подчеркнуть, что замедление волны по сравнению со свободным пространством обязательно сопровождается концентрацией электромагнитного поля внутри нанотрубки и ее поверхности [417, 418]. Это означает, что нанотрубки могут стать основой наноразмерных электрических цепей с очень высоким уровнем интеграции: близко расположенные провода не будут испытывать существенных паразитных воздействий и требовать специальных мер защиты.

Характеристический импеданс электромагнитной волны в углеродной нанотрубке определяется равенством $Z_0 \cong 4(L_k/C_Q)^{1/2} \cong \cong h/(2e^2) = 12,5$ кОм, что существенно выше, чем у радиоволноводов классических типов.

Конечно, изложенная выше модель нанотрубки как линии передачи является весьма приближенной. Так, например, в выражениях для v и Z_0 вместо квантовой емкости C_Q должна входить полная емкость C_{total} , определяемая равенством $C_{\text{total}}^{-1} = C_Q^{-1} + 4C_{EC}^{-1}$. Это приведет к тому, что скорость распространения будет выше, а характеристический импеданс меньше, чем предсказывается простейшей моделью. Далее, область применимости этой модели ограничена со стороны высоких частот, так как модель не учитывает резонансных оптических переходов электронов между валентной зоной и зоной проводимости. Наконец, в простейшей модели волна распространяется без затухания из-за не учета каких бы то ни было релаксационных параметров.

Более полная теория взаимодействия нанотрубки с электромагнитным излучением, свободная от перечисленных ограничений, также базируется на микроскопических (квантовых) принципах. Она имеет согласованный характер (электроны проводимости движутся в том поле, которое сами создают). Такая теория была построена в работах [417, 418, 426, 427]. Мы не будем излагать ее здесь целиком, а остановимся на важнейших конечных результатах. Рассматриваемая волна является бегу-

щей вдоль оси нанотрубки. Зависимость ее поля от аксиальной координаты имеет вид $\exp(i\tilde{h}x)$, где \tilde{h} — волновое число. Результаты вычислений \tilde{h} показаны на рис. 285.

Отметим, что \tilde{h} является комплексной величиной, причем ее мнимая часть описывает затухание волны в процессе распространения. Полное затухание складывается из различных факторов. Как показывают теоретические и экспериментальные данные, доминирующим является вклад электронно-фотонного взаимодействия. В области высоких частот ($kb > 10^{-3}$) зависимость $\tilde{h}(\omega)$ имеет резко выраженные резонансные пики. Эти пики отвечают оптическим переходам электронов между валентной зоной и зоной проводимости; они расположены в диапазоне видимого света.

В интервале $10^{-5} < kb < 10^{-3}$ в нанотрубке распространяется сильно замедленная, слабо затухающая волна, описываемая простейшей моделью, изложенной выше, и иллюстрируемая схемой, приведенной на рис. 284, б. Указанный выше частотный интервал соответствует терагерцовому и ближнему инфракрасному диапазонам. Именно в этих диапазонах и перспективно использование нанотрубки как интерконнектора. Существенно, что рабочая волна интерконнектора в рассматриваемом диапазо-

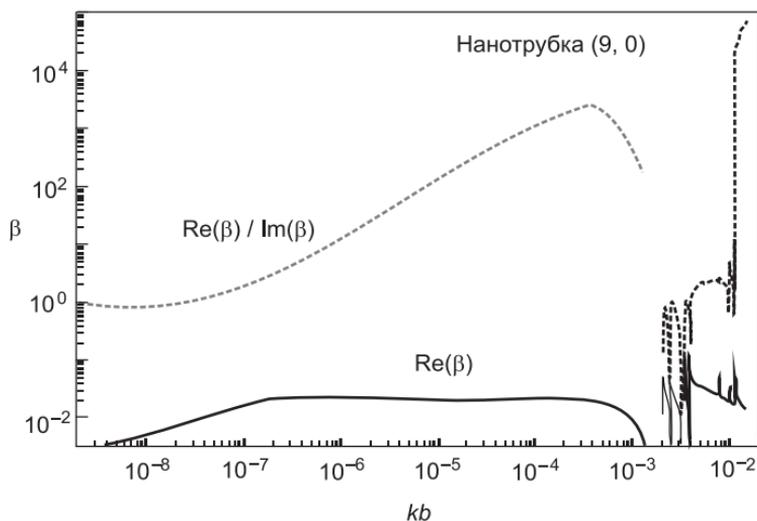


Рис. 285. Частотная зависимость коэффициента замедления $\beta = k/\tilde{h}$ аксиально-симметричной поверхностной волны для металлической углеродной нанотрубки (9, 0) [417]

не распространяется практически без дисперсии ($\text{Re}(\beta)$ не зависит от частоты). Это означает, что прохождение электромагнитного сигнала с достаточно широким частотным спектром не будет сопровождаться существенными искажениями. При работе с короткими электромагнитными импульсами элементы на нанотрубках характеризуются высоким быстродействием (малыми временами переключения) [424]. Сравнение с интерконнекторами на основе наноразмерных медных проводников [424] показало их конкурентоспособность в связи с возможностью уменьшения поглощаемой мощности и увеличения плотности тока.

2.8.3. Наноантенны и микрорезонаторы на углеродных нанотрубках

2.8.3.1. Дипольные антенны на одиночных нанотрубках

В некоторой степени антенные свойства нанотрубок аналогичны свойствам макроскопических проволочных антенн радиодиапазона, хотя имеется и ряд существенных качественных отличий. Чтобы обсудить их наглядно, рассмотрим простую схему, предложенную в [421] и приведенную на рис. 286. Излучаемое поле любой антенной системы определяется распределением в ней токов и напряжений. На рис. 286 (А) показана полубесконечная разомкнутая линия из двух нанотрубок. Если трубки идентичны, токи в каждой трубке равны по величине и противоположно направлены. Поле в дальней зоне является суперпозицией полей, создаваемых отдельными трубками. Из-за противоположного направления токов эти поля практически полностью компенсируют друг друга, поэтому излучаемая мощность такой структуры близка к нулю.

В качестве следующего шага рассмотрим показанную на рис. 286 (Б) структуру, в которой края разомкнутых нанотрубок длины $L_{\text{НТ}}/2$ отогнуты друг от друга на некоторый угол. Вклады отогнутых отрезков в дальнее поле уже не будут компенсировать друг друга. Это приведет к тому, что система будет излучать электромагнитную энергию. Эффект излучения наиболее ярко выражен, если угол изгиба равен 90° , как это показано на рис. 286 (В). Эта структура представляет собой простейшую схему вибраторной антенны. Отогнутые отрезки проводов называют плечами вибратора. Если их длины одинаковы, вибратор называется симметричным. Двухпроводная линия подводит

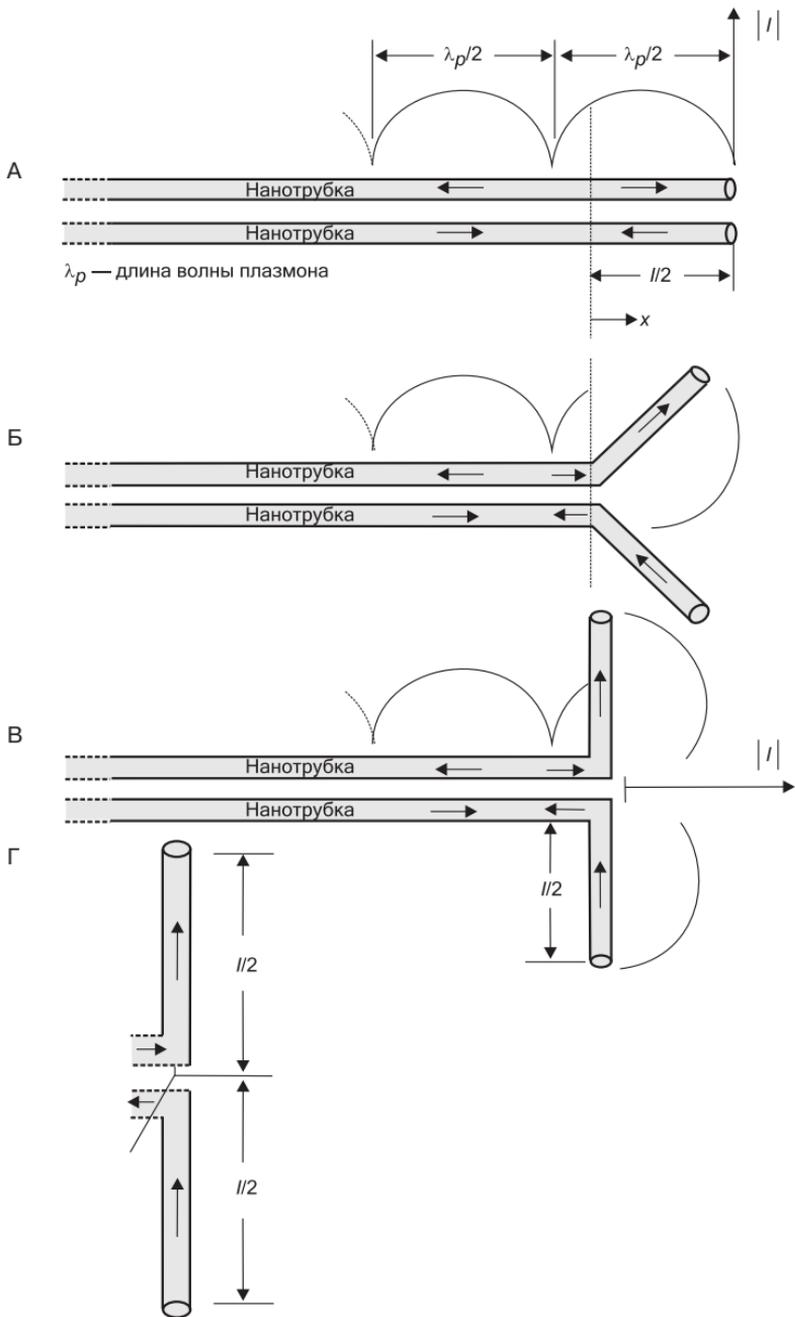


Рис. 286. (А) Полубесконечная разомкнутая линия из двух нанотрубок (здесь λ_p — длина поверхностной волны, отличная от длины волны в свободном пространстве); если края разомкнутых нанотрубок отогнуты, система будет излучать электромагнитную энергию (Б). (В) Вибрационная антенна. (Г) Обобщенная схема антенны

электромагнитную энергию к месту изгиба, то есть выполняет для антенны роль источника питания. Электрическое поле в точке изгиба формирует стороннее напряжение. Это поле является ближним в том смысле, что оно формируется и направляется проводами. Сказанное поясняет, в каком смысле антенна преобразует ближнее поля в дальнее и обратно. Токи в плечах вибратора, вызывающие излучение, создаются напряжением в узком зазоре между плечами. При этом излучательные свойства антенны не зависят от того, каким способом это напряжение создано. Двухпроводная линия в качестве питающего кабеля отнюдь не является единственным источником напряжения, которое может быть создано произвольным источником сторонней э. д. с. Таким образом, мы приходим к обобщенной схеме антенны, показанной на рис. 286 (Г): в ней двухпроводная линия удалена и заменена источником сторонней э. д. с. произвольной физической природы, расположенным непосредственно в зазоре.

Все сказанное в равной степени относится к обычным макроскопическим антеннам радиодиапазона и наноантеннам. Теперь остановимся на принципиальных отличиях, начиная с физической реализации схемы питания антенны. Для макроантенны роль источника э. д. с. играет задающий генератор (обычно реализуется на транзисторах, полупроводниковых диодах, электровакуумных приборах и т. п.). Некоторые из этих принципов переносятся в наноэлектронику и могут быть использованы в сочетании с наноантеннами. Однако возможны и другие принципы существенно квантовой природы, не имеющие аналогов в классической радиотехнике. На них основана работа лазеров, источников спонтанного излучения и резонансной флуоресценции на атомах, молекулах, полупроводниковых квантовых точках и т. д. В качестве подводящих кабелей могут применяться как углеродные нанотрубки, так и нанопровода других типов, например, полупроводниковые нанопровода с экситонами, металлические плазмонные нанопроволоки.

Плотность электрического тока в плечах вибратора обычно распределяется по периодическому закону. Оптимальной с точки зрения эффективности излучения является ситуация, когда длина плеча составляет порядка четверти периода. Действительно, если на плечах антенны укладывается большое число периодов, то токи на отдельных участках антенны оказываются противоположно направленными. При этом их вклады в дальнее поле в значительной степени компенсируют друг друга.

В противоположном случае (когда длина плеча много меньше периода) суммарный ток уменьшается из-за укорочения плеча при заданной плотности тока, что ослабляет излучаемую мощность. Если говорить о макроскопических антенных вибраторах, то для них период изменения плотности тока равен длине волны λ , т. е. оптимальная длина антенны $l = \lambda/2$. Для антенн на углеродных нанотрубках период изменения плотности тока равен $2\pi/\tilde{h}$, где \tilde{h} — волновое число поверхностной волны (см. рис. 286). Это означает, что оптимальная длина антенны $l \sim \lambda \operatorname{Re}(\beta)/2$, где β — коэффициент замедления. Таким образом, существенное качественное отличие макроскопических вибраторов от наноантенн вытекает из следующего: ввиду большой кинетической индуктивности последних оптимальная длина для них существенно (на два порядка!) меньше $\lambda/2$ [421, 428, 429].

Технические характеристики макроантенн определяются набором различных параметров, существенных для инженерных разработок [412]. Эти параметры относятся и к наноантеннам; они исследованы в работах [421, 428–432]. Мы не будем здесь рассматривать все параметры подробно, но остановимся на двух характеристиках наноантенн, наиболее существенных с принципиальной точки зрения и для конкретных приложений.

Поле в дальней зоне антенны удобно описывать в сферической системе координат (ρ, φ, θ) , связанной с центром антенны. Оно характеризуется компонентами

$$E_{\theta} = iZ_0[\exp(ik\rho)/(4\pi\rho)]kF(\theta), \quad H_{\varphi} = E_{\theta}/Z_0, \quad (270)$$

где $F(\theta)$ — фундаментальная характеристика антенны, называемая диаграммой направленности. Для нее справедливо равенство [412]:

$$F(\theta) = \sin \theta \int_{-L_{\text{NT}}/2}^{L_{\text{NT}}/2} I(z) \exp(ikz \cos \theta) dz, \quad (271)$$

где $I(z)$ — распределение поверхностного тока.

Из (271) следует, что поле в дальней зоне антенны поляризовано, а структура поля не зависит от расстояния ρ между антенной и наблюдателем. Диаграмма направленности $F(\theta)$ (как, впрочем, и все остальные параметры антенны) полностью определяется распределением плотности тока $I(z)$. Однако величина

плотности тока априори не известна. Действительно, поле излучения создается плотностью тока. Но имеет место и обратная реакция: плотность тока, наводимая сторонним источником, корректируется излучением. Чтобы учесть эту реакцию, необходимо решить краевую задачу для уравнений Максвелла с граничными условиями на поверхности антенны. Решение таких задач составляет сущность современной теории антенн [412]. Они относятся к сложным задачам математической физики, требующим значительных вычислительных ресурсов. Применительно к антеннам на углеродных нанотрубках такой аппарат развит в работах [428–432]. Он основан на различных модификациях метода интегральных уравнений, широко используемого в прикладной электродинамике [433]. На рис. 287 приведены полученные в [428] результаты расчетов величины $F(\theta)$ для антенн на углерод-

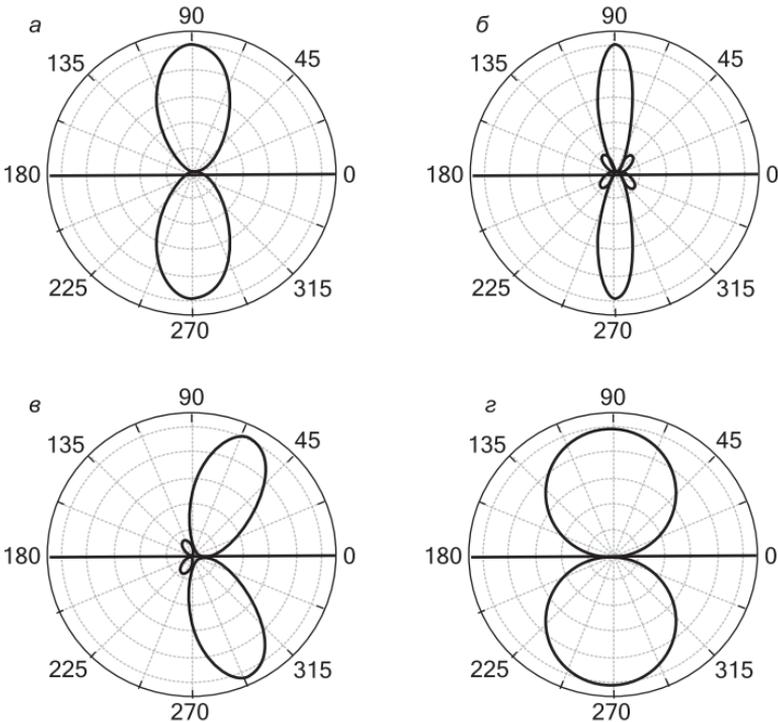


Рис. 287. Диаграмма направленности углеродной нанотрубки $(9, 0)$ в видимом диапазоне частот при различных длинах нанотрубки и углах падения ($\lambda = 432,4$ нм): *а* — $L_{\text{НТ}} = \lambda$, $\theta_0 = 90^\circ$; *б* — $L_{\text{НТ}} = 2\lambda$, $\theta_0 = 90^\circ$; *в* — $L_{\text{НТ}} = \lambda$, $\theta_0 = 60^\circ$; *г* — низкочастотный предел (нанотрубка существенно короче длины волны) [428]

ных нанотрубках. Они показывают, что излучение наноантенн обладает свойством направленности. (Заметим, что иногда для упрощенного расчета плотность тока в (271) задают из качественных физических соображений; один из возможных путей — пренебрежение влиянием излучения на плотность тока [421].)

До сих пор при рассмотрении антенных свойств мы пренебрегали тепловыми потерями на нанотрубках. Для их учета кинетическую индуктивность L_k в эквивалентной схеме на рис. 284, б достаточно заменить последовательным соединением этой индуктивности и добавочного омического сопротивления. Фактически это эквивалентно замене $i\omega L_k \rightarrow i\omega L_k + \Re$, где \Re — сопротивление нанотрубки на единицу длины. Величина \Re обычно берется из экспериментальных данных; согласно [421] ее величина составляет около 10 кОм/мкм. Для реализации высокоэффективных антенн необходимо соблюдение условия малости потерь, что в нашем случае отвечает неравенству $\omega L_k \gg 4\Re$. Это выполняется при $f > 400$ Гц, что и определяет диапазон частот, наиболее подходящий для использования антенн на углеродных нанотрубках.

Еще один параметр, который мы хотим обсудить, — антенный к. п. д. (или антенная эффективность). Он напрямую связан с действием тепловых потерь и характеризует отношение полезной (т. е. излучаемой антенной) мощности к мощности, поступающей от стороннего источника. Последняя разделяется на две составляющие: полезную и поглощаемую антенной в виде тепла. Таким образом, антенный к. п. д. определяется как $\eta = P_{\text{изл}} / (P_{\text{изл}} + P_{\text{дисс}})$, где $P_{\text{изл}}$ и $P_{\text{дисс}}$ — излучаемая и поглощаемая мощности соответственно. Расчетам η посвящены работы [421, 428, 430, 432], и, например, в [428] получены значения $\eta \approx 10^{-5} - 10^{-6}$. Важно отметить, что эта величина существенно меньше значений η , типичных для проволочных макроантенн. В этой закономерности вновь отражается фундаментальное свойство наноантенн: сильное замедление токовых волн, обусловленное большими величинами кинетической индуктивности.

2.8.3.2. Многоэлементные антенны на углеродных нанотрубках

Как и в классической антенной технике, переход к многоэлементным антеннам дает возможность повысить антенный к. п. д. и управлять диаграммой направленности. К настоящей-

му времени уже описаны три типа многоэлементных антенн на углеродных нанотрубках (рис. 288). В частности, для антенны в виде пучка из нанотрубок антенный к. п. д. может достигать величин $\eta \approx 0,1$ [430]. Конечно, физика процессов в многоэлементных наноантеннах и в макроскопических аналогах существенно различается. Причина этого заключается в наличии, наряду с обычным электромагнитным, еще и электронного взаимодействия между различными элементами наноантенны. Например, в антенне на многослойной углеродной нанотрубке возможны туннельные электронные переходы между различными слоями [432]. Иными словами, для каждого π -электрона нанотрубки вероятность быть обнаруженным в любом слое отлична от нуля. Фактически, нельзя объявить отдельный элек-

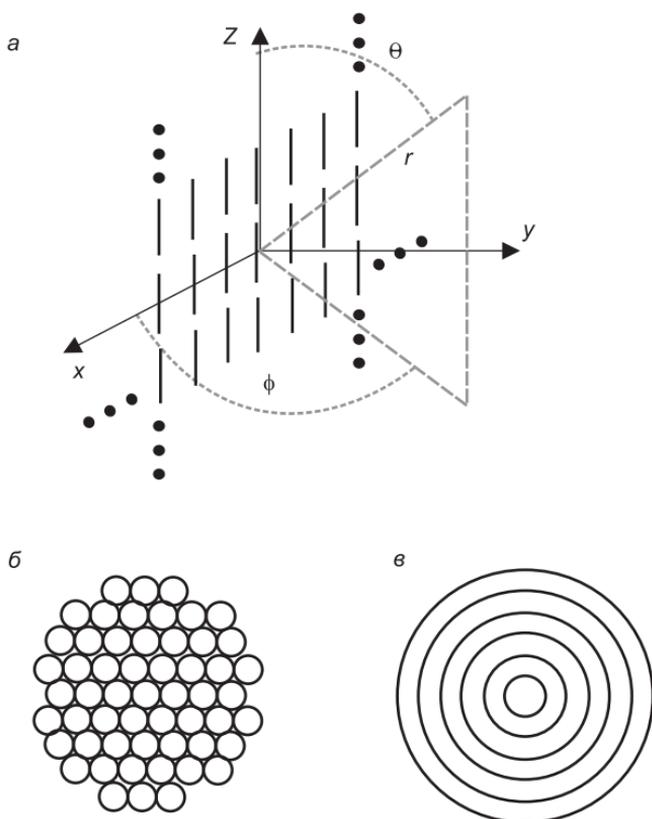


Рис. 288. Бесконечная плоская решетка из углеродных нанотрубок равной длины (а), пучок из нанотрубок (б) и многослойная нанотрубка (в) как примеры многоэлементных наноантенн

трон принадлежащим конкретному слою — все электронные состояния в той или иной степени коллективизированы. В результате плотность тока в каждом слое уже не определяется полем, действующим только в данном слое, а зависит от полей и в других слоях. Наряду с собственной проводимостью отдельного слоя в системе возникают взаимные проводимости, быстро убывающие с расстоянием между слоями. Оптический отклик нанотрубки приобретает своеобразную радиальную нелокальность, приводящую к появлению новых типов волн (один из примеров — продольные электростатические волны [432], существенно отличающиеся от поверхностных). Квантовые механизмы такого типа должны учитываться при проектировании наноантенн: они не имеют аналогов в классических макроантеннах и существенно меняют излучательные свойства.

2.8.3.3. Углеродная нанотрубка как микрорезонатор

При заданной длине нанотрубки существует дискретный набор частот $\tilde{\omega}$, для которых по длине структуры укладывается целое число поверхностных волн. Эти частоты называются собственными частотами нанотрубки и определяются из условия $\tilde{h}(\tilde{\omega}) L_{\text{НТ}} = 2\pi m$, где m — целое число. Для частот $\tilde{\omega}$ в нанотрубке существуют стоячие волны тока и напряжения, которые формируются в результате последовательных переотражений бегущей поверхностной волны от краев нанотрубки. Такая простая физическая картина соответствует допущению, что излучение нанотрубки не влияет на распределение плотности тока. Если $\Re \neq 0$, то есть при наличии тепловых потерь, частоты $\tilde{\omega}$ удобно описывать комплексными числами: $\tilde{\omega} = \tilde{\omega}' + i\tilde{\omega}''$. В отсутствие сторонних источников электромагнитного поля в нанотрубке существуют свободные электромагнитные колебания на частотах $\omega = \tilde{\omega}'$, которые затухают во времени по экспоненциальному закону: $\exp(-\tilde{\omega}'' t)$. При воздействии на нанотрубку сторонним источником электромагнитного излучения на частотах $\omega = \tilde{\omega}'$ происходит резонансное возбуждение электромагнитного поля (поэтому эти частоты называются резонансными). Резонансное возбуждение обязано сильному увеличению поляризуемости нанотрубки в окрестности резонансных частот (рис. 289). Такие резонансы называются геометрическими [428]: этим подчеркивается, что они обусловлены размерными эффектами, а не связаны с оптическими переходами в веществе.

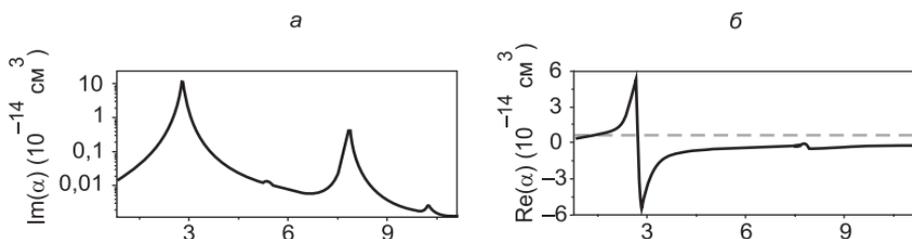


Рис. 289. Частотная зависимость мнимой (а) и действительной (б) частей аксиальной поляризуемости α углеродной нанотрубки (9, 0) длиной 1 мкм. Поляризуемость идеально проводящей нанотрубки показана линией из точек [428]

Если предположить, что излучение не влияет на плотность тока, то отражение поверхностной волны от края нанотрубки должно быть идеальным. В этом случае затухание свободных колебаний может быть обусловлено только тепловыми потерями и должно исчезать при их отсутствии ($\tilde{\omega}'' \rightarrow 0$ при $\Re \rightarrow 0$). Если же теперь учесть влияние излучения на плотность тока, то поверхностная волна при падении на край нанотрубки будет не только отражаться, но и трансформироваться в волны излучения. Этому соответствует еще один механизм затухания собственных колебаний, а собственные частоты геометрических резонансов оказываются комплексными даже при $\Re \rightarrow 0$.

Таким образом, углеродные нанотрубки благодаря геометрическим резонансам могут служить в современной наноэлектронике в качестве микрорезонаторов. Следует подчеркнуть, что согласно этой модели геометрические резонансы должны наблюдаться в диапазоне низких частот [428] в том смысле, что для резонанса длина электромагнитной волны в свободном пространстве должна существенно превышать размеры нанотрубки. Это соответствует терагерцовому и инфракрасному диапазонам частот, а объясняется сильным замедлением поверхностных волн. Резонансные и излучательные свойства оказываются тесно связаны, и антенный к. п. д. нанотрубки существенно повышается на частотах геометрических резонансов [428].

2.8.4. Углеродные нанотрубки и квантовая оптика

Под квантовой оптикой понимается широкий круг оптических процессов, в которых существенно проявляется дискретная (фотонная) природа света. Для такого света существует специаль-

ный термин — «квантовый свет». Взаимодействие квантового света с углеродными нанотрубками проявляется в ряде характерных особенностей. Его исследования находятся на начальной стадии, и мы проиллюстрируем их двумя примерами: эффектом Парселла [434] и тепловым излучением нанотрубок [435].

Важнейшей спектральной характеристикой квантового света является плотность фотонных состояний $\rho_0(\omega)$. Эта величина представляет собой отношение числа фотонных мод в единице объема в интервале $(\omega, \omega + \Delta\omega)$ к величине интервала $\Delta\omega$. В вакууме плотность состояний не зависит от точки наблюдения, поскольку система пространственно однородна, но зависит от частоты ω . Для нее имеет место выражение $\rho_0(\omega) = \omega^2 / (\pi^2 c^2)$ [436]. Наряду с полной плотностью фотонных состояний используют также парциальную плотность, в определение которой включают моды, обладающие определенным признаком, например, заданной поляризацией, либо определенными свойствами пространственной симметрии.

2.8.4.1. Эффект Парселла на нанотрубке

Рассмотрим теперь произвольную двухуровневую квантовую систему (в дальнейшем для краткости будем называть ее атомом), имеющую два стационарных состояния: низшее (основное) и высшее (возбужденное); разность энергий между двумя состояниями обозначим как $\hbar\omega_0$. Пусть в момент времени $t = 0$ атом приведен в возбужденное состояние (например, посредством оптической накачки). При взаимодействии атома с фотонным вакуумом возбужденное состояние не является стабильным. Вероятность застать атом в возбужденном состоянии уменьшается со временем по закону $W(t) = \exp(-\Gamma t)$, где Γ — постоянное число. Иными словами со временем, атом переходит из возбужденного состояния в основное. В этом заключается явление спонтанного распада [412].

При спонтанном распаде избыток энергии $\hbar\omega_0$ выделяется в виде фотона частоты ω_0 , поэтому данный эффект называется также спонтанным излучением фотона [437]. Величина Γ характеризует скорость спонтанного распада, а время $\tau = \Gamma^{-1}$ интерпретируется как время жизни возбужденного состояния атома. Таким образом, время жизни возбужденного состояния определяется вероятностью испускания фотона, которая зависит от плотности фотонных мод, связанных с атомом. (Под модами,

дипольно связанными с атомом, понимаются моды, имеющие отличную от нуля компоненту электрического поля в направлении дипольного момента квантового перехода атома.)

Для атома в вакууме справедливо равенство [437]:

$$\Gamma = \Gamma_0 = (2\pi\mu)^2 \omega_0 \rho_0(\omega_0) / (3\hbar), \quad (272)$$

где μ — дипольный момент квантового перехода в атоме, характеризующий силу связи атома с электромагнитным полем. Из (272) следует, что скорость спонтанного распада пропорциональна плотности фотонных состояний $\rho_0(\omega_0)$ на частоте резонансного перехода ω_0 .

Наличие конденсированной материи изменяет плотность фотонных состояний по сравнению с вакуумом. В качестве простейшего примера можно привести любой микрорезонатор — слабопоглощающую полость, локализирующую излучение в ограниченном объеме посредством сильного отражения от стенок [438]. Микрорезонатор характеризуется дискретным спектром собственных мод и этим отличается от свободного пространства. В результате плотность фотонных состояний микрорезонатора представляет собой набор узких пиков, расположенных в окрестности резонансных частот. Ширины и амплитуды пиков определяются диссипативными процессами (при отсутствии диссипации они переходят в дельта-функции Дирака). Еще одно отличие от вакуума — зависимость плотности фотонных состояний от точки наблюдения.

Таким образом, мы приходим к тому, что скорость спонтанного распада Γ возбужденного состояния атома изменяется по сравнению с вакуумом, если атом расположен вблизи материальных тел. Величина Γ зависит как от оптических характеристик тел, так и от их конфигурации. Например, если атом расположен в пучности собственной моды микрорезонатора, а частота атомного перехода ω_0 близка к его собственной частоте, имеет место оценка $\Gamma \cong \Gamma_0 Q$, где параметр Q , называемый добротностью микрорезонатора, характеризует уровень потерь в микрорезонаторе. Фактически $Q \gg 1$ (в реальных ситуациях $Q \cong 10^4$ – 10^5 [438]). В результате время жизни возбужденного состояния атома внутри микрорезонатора существенно уменьшается по сравнению со случаем вакуума. Именно такая ситуация была рассмотрена в пионерской работе Парселла, и в этом заключается сущность одноименного эффекта [437–439].

Иным образом эффект Парселла проявляется в фотонных кристаллах [438]. Последние представляют собой искусственные материалы в виде трехмерных периодических структур из рассеивателей специальных конфигураций, расположенных внутри прозрачной среды. В силу дифракционных эффектов для фотонов определенной энергии такая среда становится непрозрачной при любых направлениях распространения. Другими словами, для фотонов определенных частот возникают запрещенные зоны, подобно электронным зонам в обычных кристаллах (отсюда и термин «фотонный кристалл»). Плотность фотонных состояний в запрещенных зонах равна нулю. Таким образом, если возбужденный атом расположен внутри фотонного кристалла, а частота оптического перехода находится внутри запрещенной зоны, избыточная энергия $\hbar\omega_0$ не может испуститься в виде фотона. Возбужденное состояние атома будет продолжаться бесконечно долго, и такая ситуация была предсказана в работе [440]. Безусловно, бесконечное время нахождения в высокоэнергетическом состоянии — результат идеализации: фотонный кристалл предполагается бесконечным. Но из-за конечности его размеров зонная структура размывается, и плотность фотонных мод в запрещенных зонах становится конечной, хотя и существенно меньшей $\rho_0(\omega)$. Время жизни также становится конечным, однако оно на несколько порядков превосходит соответствующую величину для свободного пространства.

Возможности углеродных нанотрубок в квантовой оптике определяются их способностью изменять плотность фотонных состояний (данный эффект был предсказан в [434, 435]). Следует отметить, что речь идет о парциальной плотности мод, поляризованных вдоль оси нанотрубки. Более того, само понятие «плотность фотонных состояний» при наличии нанотрубки требует уточнения. Как уже отмечалось выше, в нанотрубках распространяются сильно замедленные волны, в которых электромагнитное поле сильно связано с электронами проводимости. Строго говоря, эти волны нельзя отнести к фотонам (они не являются строго поперечными, как это имеет место для истинных фотонов). Более того, следует говорить о плотности электромагнитных мод, которая содержит истинную фотонную компоненту и компоненту, связанную с поверхностными волнами. Мы, однако, следуя устоявшейся терминологии, термин «плотность фотонных состояний» будем относить и к полной плотности

электромагнитных мод, имея в виду указанную выше особенность.

В работе [435] было рассмотрено спонтанное излучение атома, расположенного внутри или в окрестности углеродной нанотрубки. Нанотрубка при этом предполагается бесконечно длинной, т. е. не учитывается роль геометрических резонансов. Было показано, что в нанотрубке имеет место сильный эффект Парселла. В такой структуре время жизни возбужденного состояния атома, как и в микрорезонаторе, на несколько порядков уменьшается. Однако избыточная энергия может быть испущена как в виде истинного фотона, так и в виде кванта поверхностной волны. В последнем случае в [415] говорят о «безызлучательном» распаде (в противоположность излучательному распаду, связанному с испусканием истинных фотонов). Смысл данной терминологии заключается в том, что поверхностные волны локализованы вблизи нанотрубки и не могут быть зарегистрированы в дальней зоне подобно полю излучения. Величина Γ может быть представлена в виде $\Gamma = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{nonrad}}$, где Γ_{rad} и Γ_{nonrad} — компоненты, отвечающие излучательному и безызлучательному распаду. При этом $\Gamma_{\text{nonrad}} \gg \Gamma_{\text{rad}}$, то есть при спонтанном распаде вероятность испускания кванта поверхностной волны существенно выше вероятности испускания истинного фотона.

2.8.4.2. Тепловое излучение углеродных нанотрубок

Под черным тепловым излучением понимается электромагнитное излучение, находящееся в тепловом равновесии [436]. Его можно рассматривать как состоящий из фотонов идеальный газ, в котором фотоны не взаимодействуют друг с другом. Механизм, обеспечивающий установление равновесия, заключается в поглощении и испускании фотонов веществом при конечной температуре. При этом вещество равномерно заполняет пространство, и его температура не зависит от координат.

Определение частотного спектра абсолютно черного тела было одной из самых интригующих проблем физики XIX столетия, которая была решена в исторической работе Планка, положившей основы всей квантовой физике.

Спектр черного излучения пропорционален плотности фотонных состояний $\rho_0(\omega)$, поэтому наличие сильных оптических неоднородностей, трансформирующих плотность фотонных

мод, существенным образом меняет свойства теплового излучения. Влияние углеродной нанотрубки на тепловое излучение, в общем случае, определяется двумя различными механизмами. Во-первых, нанотрубка при конечной температуре генерирует собственное тепловое излучение. Во-вторых, нанотрубка рассеивает черное излучение, существующее в окружающей среде. Если окружающая среда является холодной по сравнению с нанотрубкой, второй фактор отсутствует. (При этом нанотрубка, конечно, не находится в тепловом равновесии с окружающей средой.)

Теория теплового излучения углеродных нанотрубок в терагерцовом частотном диапазоне построена в [435]. Кратко перечислим ее основные положения. Прежде всего, ввиду анизотропии высокочастотной проводимости тепловое излучение становится частично поляризованным и направленным. На рис. 290 представлен частотный спектр проводящей нанотрубки конечной длины одновременно в линейном (рис. 290 А) и логарифмическом (рис. 290 Б) масштабах. Для сравнения штриховой линией на рис. 290 (Б) обозначен также планковский спектр абсолютно черного тела.

Можно видеть, что в спектре теплового излучения нанотрубки присутствуют узкие дискретные линии, чем он кардинально отличается от планковского. Появление таких линий связано с характером плотности фотонных состояний в такой структуре, причем эти линии соответствуют уже подробно рассмотренным выше геометрическим резонансам. Интенсивность линии уменьшается с увеличением номера резонанса. Таким образом, тепловое излучение нанотрубки является частично когерентным (концентрируется в узких частотных интервалах).

Выявленные свойства теплового излучения — частичная когерентность, частичная поляризованность и направленность — позволили предложить идею тепловой антенны на углеродной нанотрубке [435]. Такая антенна возбуждается постоянным током посредством нагрева нанотрубки через джоулево тепло. Частоты испускаемого излучения задаются параметрами нанотрубки, а направленность и поляризация определяются ее пространственной ориентацией. При нагреве нанотрубки амплитудно интегрированным током испускаемое излучение становится модулированным. Тепловые антенны являются наноэлементами, не имеющими аналогов в классической антенной

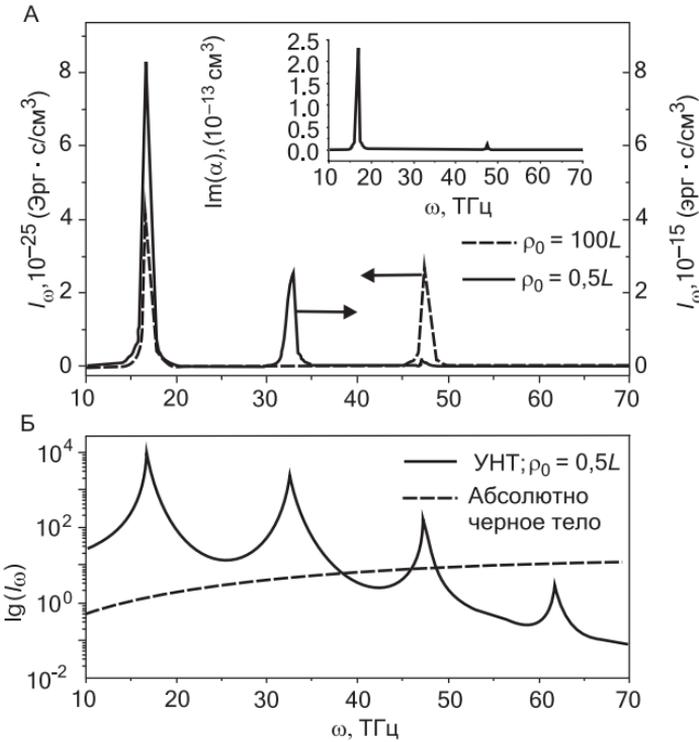


Рис. 290. (А) Спектр теплового излучения металлической углеродной нанотрубки (УНТ) (15, 0) в поперечном сечении $z_0 = 0$ на расстоянии $100 L_{NT}$ от оси (штриховые линии, левая ось ординат) и на расстоянии $0,5 L_{NT}$ (сплошная линия, правая ось ординат). На вставке представлен частотный спектр поляризуемости нанотрубки. (Б) Тепловое излучение от углеродной нанотрубки в ближней зоне (сплошная линия) в сравнении с излучением абсолютно черного тела ($L_{NT} = 1$ мкм, $T = 300$ К). Время электронной релаксации при расчете проводимости нанотрубки — $3 \cdot 10^{-12}$ с

технике. Кроме углеродных нанотрубок, в качестве основы для них рассматривались также фотонные кристаллы [441, 442].

2.8.5. Углеродные нанотрубки и нелинейная оптика

Линейная и нелинейная оптика соответствуют оптике малой и большой интенсивности света. Классическая (линейная) оптика описывает распространение света малой интенсивности в прозрачных средах. Согласно законам линейной оптики, свет в среде распространяется прямолинейно, поглощение пропорциональ-

но интенсивности падающего света, при наличии нескольких распространяющихся в среде пучков света они распространяются независимо друг от друга, а при рассеянии света в среде его частота смещается в красную (низкоэнергетическую) область. При малой интенсивности света оптические свойства среды не зависят от интенсивности распространяющегося в ней света, а также выполняются известные из школьного курса физики законы отражения и преломления света на границе сред.

Законы линейной оптики нарушаются при больших интенсивностях света, которые достигаются при использовании излучения лазеров: интенсивность стандартной спектральной лампы составляет порядка 1 Вт/см^2 , а интенсивность стандартного импульсного лазера — порядка 10^{10} Вт/см^2 .

Можно указать на две основные причины различия результатов взаимодействия с веществом света малой и большой интенсивности. Во-первых, помимо однофотонных процессов, определяющих взаимодействие с веществом света малой интенсивности, при большой интенсивности главную роль играют многофотонные процессы, когда в элементарном акте взаимодействия света с веществом поглощается несколько фотонов. Во-вторых, при большой интенсивности возникают эффекты самовоздействия, заключающиеся в изменении исходных свойств вещества под действием распространяющегося в нем света. По этим причинам нарушается принцип суперпозиции [443]: поле, создаваемое независимыми, одновременно действующими источниками не равно сумме полей, создаваемых этими источниками в отдельности. Однако и в этом случае вклад нелинейности зачастую может рассматриваться как возмущение линейного случая, причем поляризация \mathbf{P} , наведенная в нелинейной среде монохроматическим полем $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t)$ с частотой ω , может быть представлена в виде разложения [443]:

$$\mathbf{P} = \chi_1 \mathbf{E} + \chi_2 \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi_3 \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots, \quad (273)$$

где χ_i — тензоры $(i + 1)$ -го ранга, которые определяются структурными свойствами среды и которые называются оптическими восприимчивостями; индекс i называется порядком оптической восприимчивости. Оптические восприимчивости быстро убывают с ростом порядка, и в большинстве сред нелинейности порядка $i \geq 4$ пренебрежимо малы.

Несмотря на относительную малость нелинейно-оптических процессов, они представляют большой физический и прикладной интерес, так как приводят к качественно новым эффектам. Один из таких эффектов — генерация высших гармоник. Действительно, как видно из (272), при воздействии на среду полем частоты ω в ней возникает поляризация на частотах 2ω , 3ω , ..., а показатель преломления среды на частоте ω из-за эффекта оптического самовоздействия становится зависящим от интенсивности распространения света. Наконец, под действием поля частоты ω в линейной среде возбуждается поляризация только на своей частоте, а в нелинейной среде возникает также и постоянная поляризация.

Углеродные нанотрубки обладают сильно выраженными нелинейно-оптическими свойствами, и нелинейная оптика дает высокоэффективный инструмент для исследования их структуры и идентификации. Использование нелинейно-оптических свойств нанотрубок открывает новые возможности управления свойствами света для решения задач нанооптики и нанопотоники.

2.8.5.1. Генерация высших оптических гармоник

Эффекты генерации высших гармоник в углеродных нанотрубках теоретически исследованы в [444–448]. Уникальность нелинейно-оптических свойств нанотрубок обусловлена высокой подвижностью π -электронов и одномерным характером проводимости и заключается в том, что уже при сравнительно невысоких интенсивностях излучения наблюдается сильное взаимодействие нелинейностей различных порядков. Фактически это означает, что в нанотрубках существенную роль играют гармоники высоких номеров, и в уравнении (273) нельзя отбросить нелинейности высших порядков. В общем случае, в спектрах нанотрубок можно наблюдать как нечетные, так и четные гармоники, но в нехиральных нанотрубках типа «зигзаг» и «кресло» имеется центр инверсии. По этой причине нелинейности четных порядков тождественно равны нулю, при этом низшей оказывается нелинейность третьего порядка, что уже само по себе позволяет различать хиральные и нехиральные нанотрубки. (Появление четных гармоник возможно и в трубках с центром инверсии при добавлении постоянного поля, понижающего симметрию системы.)

На рис. 291 показан спектр плотности тока, индуцированного в проводящих нанотрубках излучением титан-сапфирового лазера с длиной волны 0,8 мкм. Напряженность поля накачки была равной $7 \cdot 10^9$ В/м, что соответствовало интенсивности $1,3 \cdot 10^{13}$ Вт/см². Спектр состоит из дискретных линий на частотах $(2N + 1)\omega$; на рис. 291 приведены его огибающие. Накачка производилась лазерными импульсами, и поэтому идеальная гармоника частоты $(2N + 1)\omega$ трансформировалась в спектральную линию конечной ширины, определяемую длительностью

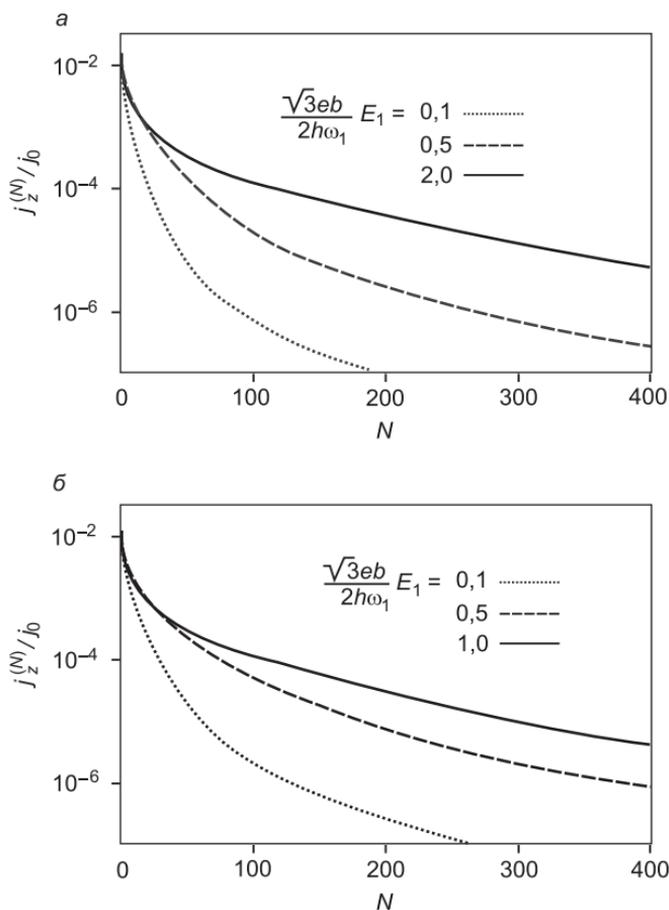


Рис. 291. Спектр высших гармоник плотности нелинейного тока, индуцированного в металлических трубках типа «зигзаг» (9, 0) (нормирующая плотность тока $j_0 = 5,2$ А/м) (а) и «кресло» (6, 6) (нормирующая плотность тока $j_0 = 4,6$ А/м) (б)

импульсов. Можно видеть, что металлические нехиральные нанотрубки характеризуются широким спектром плотности тока: амплитуды гармоник имеют значительную величину и довольно медленно спадают с ростом порядка, что кардинально отличает нанотрубку от других нелинейно-оптических систем. Например, для гармоник с номером 19–21 коэффициент трансформации $j_z^{(N)} / j_0 \approx 10^{-4}$. Эти особенности делают металлические нанотрубки перспективным материалом для генерации коротковолнового когерентного излучения в дальней ультрафиолетовой и мягкой рентгеновской областях, которое затруднительно получить, используя только принципы обычных оптических лазеров.

Спектр плотности тока для полупроводниковых нанотрубок существенно отличается от показанного на рис. 291: интенсивность высших гармоник на много порядков меньше, а скорость ее спада с ростом N — существенно выше [443].

2.8.5.2. Генерация третьей гармоники

В работе [446] детально исследована зависимость амплитуды третьей гармоники в нанотрубках от интенсивности накачки хром-форстеритовым лазером на длине волны $\lambda = 1,25$ мкм. Было проведено экспериментальное исследование для неупорядоченных образцов многослойных нанотрубок и компьютерное моделирование этих структур. Рис. 292 иллюстрирует полученные результаты, из которых следует, что третья гармоника плотности аксиального тока зависит от поля оптической накачки по степенному закону:

$$j_z(3\omega) \sim E_z^p(\omega), \quad (274)$$

где показатель степени p , называемый степенью нелинейности, варьируется в пределах от 2,04 до 2,58 и зависит как от типа нанотрубки, так и от частоты накачки. Эти значения p резко отличаются показателя степени $p = 3$, ожидаемого и обычно наблюдаемого для третьей гармоники в оптически нелинейных средах. Тем не менее, как показано в [446], теоретические и экспериментальные значения p в нанотрубках согласуются с очень высокой степенью точности при учете эффектов сильного взаимодействия нелинейностей различных порядков. Аналогичная ситуация наблюдается также и для пятой гармоники, где показатель степени p лежит в интервале от 4,0

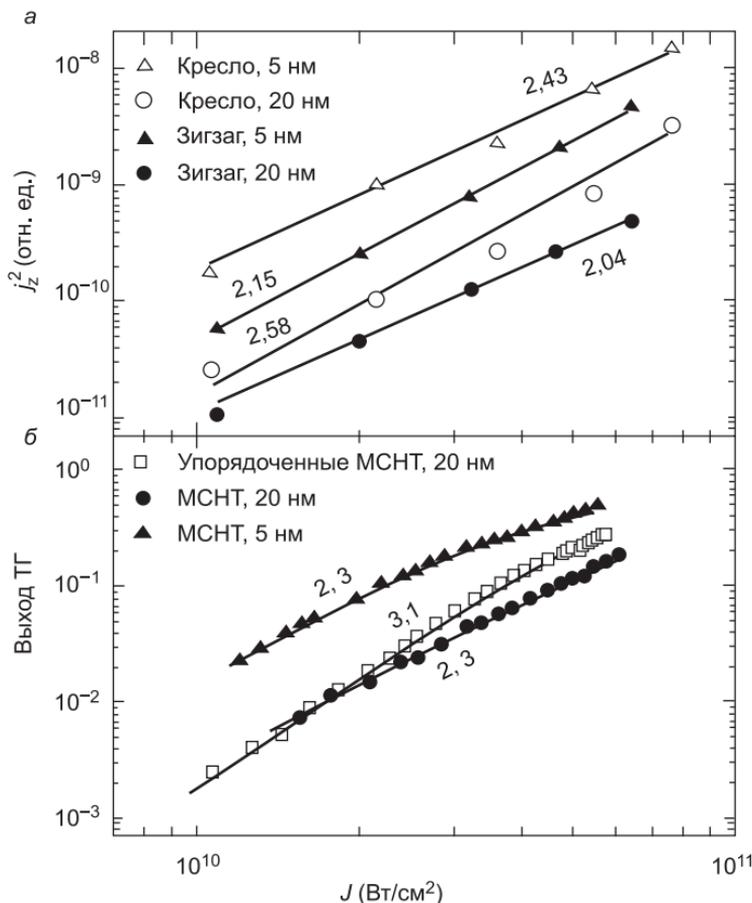


Рис. 292. Зависимость интенсивности генерации третьей гармоники (ТГ) от интенсивности импульса накачки для нанотрубок различных типов: *a* — теория; *b* — эксперимент. Вторая степень j_z^2 тока соответствует энергии третьей гармонике [446]

до 4,26. Таким образом, здесь реализуются третий или пятый порядки не в чистом виде, и это отличает нанотрубки от большинства других сред.

2.8.5.3. Генерация терагерцового электромагнитного излучения

Круг нелинейно-волновых эффектов значительно расширяется при воздействии на нелинейную среду монохроматического излучения. Например, если в качестве поля накачки действует

суперпозиция двух электромагнитных полей с частотами ω_1 и ω_2 , в среде возникает поляризация на комбинационных частотах $m\omega_1 + n\omega_2$, где m и n — произвольные целые числа. Особый интерес вызывает случай $m = 1$, $n = -1$, отвечающий разностной частоте $\omega = \omega_1 - \omega_2$. Возникновение этой компоненты обусловлено нелинейностью второго порядка и может иметь место в трубках без центра инверсии или в трубках с центром инверсии, если к полям с частотами $\omega_{1,2}$ добавлено постоянное поле.

Эффекты поляризации на комбинационных частотах сильно выражены в углеродных нанотрубках. Они наблюдались экспериментально [423] и рассматриваются как перспективные механизмы генерации терагерцового электромагнитного излучения. В одном предложенном механизме для генерации такого излучения одновременно используются замечательные нелинейно-оптические и эмиссионные свойства нанотрубок. А именно: суперпозиция полей с частотами ω_1 и ω_2 формируется как результат наложения полей двух лазеров, фокусируемых на краю нанотрубки. Наложение дополнительного статического поля достаточно большой величины приводит к возникновению на краю электронной эмиссии. Ток электронной эмиссии модулирован с разностной частотой ($\omega_1 - \omega_2$). Энергия этой компоненты может быть трансформирована в поле излучения при помощи антенны либо передана в виде поверхностной волны нанотрубки [423]. Частоты ω_1 и ω_2 можно подобрать так, чтобы разность лежала в терагерцовом диапазоне. В результате создается источник терагерцового излучения, основанный на оптическом смещении полей двух лазеров и модуляции тока электронной эмиссии нанотрубки полученным при этом излучением. Привлекательно то, что источники данного типа могут перестраиваться по частоте в широком диапазоне.

Перспективность такого метода генерации излучения обусловлена тем, что углеродные нанотрубки являются высокоэффективными электронными эмиттерами. Так, в [423] было показано, что для свободного края одностенной нанотрубки значение постоянной компоненты тока электронной эмиссии может достигать порядка 2 мкА. Терагерцовая компонента этого тока при этом достигает величины около 200 нА, что соответствует возбуждению в нанотрубке поверхностной волны мощностью 1,76 нВт. Для повышения уровня мощности вместо одиночной нанотрубки в качестве активного элемента генератора может быть применен пучок из N проводящих, параллельно ориенти-

рованных нанотрубок, каждая нанотрубка которого действует одновременно как эмиттер и нановолновод поверхностной волны, присоединенный к общей нагрузке. Для $N = 900$ мощность излучения составляет величину порядка 1,6 мкВт при сопротивлении нагрузки 50 Ом. Качественные соображения, высказанные в [423], позволяют надеяться, что оптимизацией параметров электрической схемы генератора можно повысить его мощность до 1 мВт.

Недавно [449] предложен еще один механизм генерации терагерцового излучения, основанный на черенковском излучении поверхностной волны нанотрубки пучком свободных электронов, движущихся параллельно ее оси.

Литература

- (a) S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature (London)* 354, 56 (1991). (б) А. В. Елецкий. Углеродные нанотрубки. *УФН*, 167, 9, 945–972 (1997). (в) Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки. *Материалы для компьютеров XXI века. Природа*, 11, 23–30 (2000). (г) П. Харрис. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. *Новые материалы XXI. Москва. Техносфера. 2003.* (д) А. И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва. Техносфера. 2005.* (е) *Нанотехнологии. Пул Ч., Оуэнс Ф. (ред.). 2005. Москва.* (ж) Кобаяси Н. *Введение в нанотехнологию. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005.* (з) *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Роко М. К. (ред.). Москва, 2002.*
- (a) Ю. П. Кудрявцев, М. Б. Евсюков, М. Б. Гусева. *Карбин. Изв. АН. Сер. хим.* 1993, 3, 450. (б) А. Р. Сабиров, И. В. Станкевич, Л. А. Чернозатонский. Гибриды карбина и фуллерена. *Письма в ЖЭТФ*, 79, 3, 153 (2004).
- (a) X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno, and T. Suzuki. Carbon Nanowire Made of a Long Linear Carbon Chain Inserted inside a Multiwalled Carbon Nanotube., *Phys. Rev. Lett.* 90, 187401 (2003). (б) Y. Liu, R. O. Jones, X. Zhao and Y. Ando. Carbon species confined inside carbon nanotubes: a density functional study. *Phys. Rev. B* 68, 125413 (2003).
- Е. Osawa. Kagaki (Chemistry). 25, 854–863 (1970); перевод на английский см. *Phil. Trans. R. Soc. London, A*, 343, 1–8 (1993).
- Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдрани и карбо-s-икосаэдре. *ДАН СССР* 209, 610 (1973).
- H. W. Kroto, A. W. Allafand, and S. P. Balm. C₆₀ Buckminsterfullerene. *Chem. Rev.* 91, 1213 (1991).
- H. W. Kroto. Symmetry, space, stars, and C₆₀. *Rev. Mod. Phys.*, 69, 3, 703–722 (1997).
- R. Smalley. Discovering the fullerenes. *Mod. Phys.*, 69 3 723–730 (1997).
- (a) А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов. Фуллерены и структура углерода. *УФН*, 165 9, 977–1009 (1995). (б) А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов. Кластер C₆₀ — новая форма углерода — *УФН*, 161, 7, 173–192 (1991). (в) В. И. Соколов, И. В. Станкевич. Фуллерены — новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства. *Успехи химии*, 62, 5, 455–473 (1993). (г) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eclund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego–Boston–New York–London–Sydney–Tokio–Toronto, 1996. (д) В. Н. Безмельницын, А. В. Елецкий, М. В. Окунь. Фуллерены в растворах. *УФН*, 168, 11, 1195 (1998). (е) Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский, И. В. Трушков, И. Н. Иоффе. Фуллерены. — М: МГУ, 2005.

10. (a) H. Prizbach, A. Weller, P. Landenberger, F. Wahl, J. Worth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. V. Issendorff. Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C_{20} . *Nature (London)*, 407, 60 (2000). (б) V. K. Ivanov, G. Yu. Kashenock, R. G. Polozkov and A. V. Solov'yov. Photoionization cross sections of the fullerenes C_{20} and C_{60} calculated in a simple spherical model. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 34 L669–L677 (2001). (в) П. Н. Дьячков, Б. С. Кузнецов. Метод линеаризованных присоединенных сферических волн для сферических кластеров. *ДАН*, 395, 1, 59–63 (2004). (г) А. Л. Чистяков, И. В. Станкевич, А. А. Корлюков. Новая аллотропная форма углерода $[C_{28}]_n$ на основе фуллерена C_{20} и кубического кластера C_8 и ее аналоги для элементов Si и Ge: компьютерное моделирование. *ФТТ*, 12, 184–191 (2004).
11. F. Banhart, P. M. Ajayan. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation. *Nature (London)* 382, 433 (1996).
12. (a) L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne, M. Talianker. Nested fullerene-like structures. *Nature (London)* 365, 113 (1993). (б) А. В. Елецкий. Эндодздральные структуры. *УФН*, 170, 113 (2000).
13. X. Ma. Size-controlled short nanobells: Growth and formation mechanism. *Appl. Phys. Lett.*, 77, 25, 4136–4138 (2000).
14. (a) Z. Zhong, H. Chen, S. Tang, J. Ding, J. Lin. Catalytic growth of carbon nanoballs with and without cobalt encapsulation. *Chem. Phys. Lett.*, 330, 1–2, 41–47 (2000). (б) Э. Г. Раков. Химия и применение углеродных нанотрубок. *Успехи химии*, 70, 10, 934–973 (2001). (в) В. Н. Безмельницын, А. Г. Домантовский, А. В. Елецкий, Е. В. Образцова, А. Г. Пернбаум, К. Е. Приходько, С. В. Терехов. Получение однослойных нанотрубок с помощью катализатора на основе Ni/Cr. *ФТТ*, 44, 4, 630 (2002).
15. A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Higdahl, S. Lynam, and T. W. Ebbesen. Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces. *Nature (London)* 388, 451 (1997).
16. R. L. Jacobsen, M. Monthieux. Carbon beads with protruding cones. *Nature (London)* 385, 211 (1997).
17. Y. Saito, T. Matsumoto. Carbon nano-cages created as cubes. *Nature (London)* 392, 237 (1998).
18. J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai. Fullerene pipes. *Science* 280, 1253 (1998).
19. J. Liu, H. Dai, J. H. Hafner, D. T. Colbert, R. E. Smalley, S. J. Tans, C. Dekker. Fullerene 'crop circles'. *Nature (London)* 385, 780 (1997).
20. P. N. D'yachkov, N. N. Breslavskaya. Isomerism of covalent C_nX_k ($n = 60, 70, 76, 78$) fullerides. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1997, 397, 199–211.
21. A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi. Single wall carbon nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. *Amer. Sci. Publ.*, 9, 923–946 (2004).

22. D. Kim. Multiwall carbon nanotubes, In: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 4, 879–894 (2004).
23. S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature (London)* 356, 776 (1992).
24. P. M. Ajayan, T. Ichihashi, S. Iijima. Distribution of pentagons and shapes in carbon NT and nano-particles. *Chem. Phys. Lett.* 202, 5, 384 (1993).
25. P. M. Ajayan, V. Ravikumar, J. C. Charlier. Surface reconstructions and dimensional changes in single-walled carbon NT. *Phys. Rev. Lett.*, 81, 7, 1437 (1998).
26. I. O. Maciel, et al. *Nature Mater.*, 7, 878 (2008).
27. M. Freitag. Carbon nanotubes: Doped defects tracked down. *Nature Mater.*, 7, 840 (2008).
28. A. Hashimoto, K. Suenaga, et al. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature*, 430, 870 (2004).
29. L. Tapasztó, P. Nemes-Incze, Z. Osváth, M. C. Bein, Al. Darabont, L. P. Biró. Complex superstructure patterns near defect sites of carbon nanotubes and graphite. *Physica, E* 40, 2263 (2008).
30. A. Tolvanen, G. Buchs, P. Ruffieux, P. Gröning, O. Gröning, A. V. Kraheninnikov. Modifying the electronic structure of semiconducting single-walled carbon nanotubes by Ar^+ ion irradiation. *Phys. Rev.*, B 79, 125430 (2009).
31. Y. Fan, B. R. Goldsmith, P. G. Collins. Identifying and counting point defects in carbon nanotubes. *Nature Mater.*, 4, 906 (2005).
32. N. Geblinger, A. Ismach, E. Joselevich. Self-organized nanotube serpentines *Nature Nanotech.*, 3, 195 (2008).
33. S. Iijima, P. M. Ajayan, T. Ichihashi. Growth model for carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 69, 21, 3100 (1992).
34. Y. Ando, S. Iijima. Preparation of carbon nanotubes by arc-discharge evaporation. *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (Part 2, No. 1A/B), L107–L109 (1993).
35. S. Iijima, T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature (London)* 363, 603 (1993).
36. S. Subramoney, R. S. Ruoff, D. C. Lorents, R. Malhotra. Radial single-layer nanotubes. *Nature (London)* 366, 637 (1993).
37. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature (London)* 358, 220 (1992).
38. M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H. W. Kroto. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. Solids*, 54, 12, 1841 (1993).
39. S. Seraphin, D. Zhou. Single-walled nanotubes produced at high yield by mixed catalysts. *Appl. Phys. Lett.* 64, 16, 2087 (1994).
40. T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tománek, D. T. Colbert, and R. E. Smalley. Self-Assembly of tubular fullerenes. *J. Phys. Chem.* 99, 10694 (1995).

41. (a) А. Л. Ивановский. Нанотубулярные формы вещества. Квантовая химия в материаловедении. Екатеринбург, 1999. (б) А. Л. Ивановский. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование. Успехи химии, 71, 3, 203–224 (2002).
42. (a) E. G. Gamaly, T. W. Ebbesen. Mechanism of carbon NT formation in the arc discharge. Phys. Rev. B, 52, 3, 2083 (1995).
43. J. H. J. Scott, S. A. Majetich. Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc. Phys. Rev. B, 52, 17, 12564 (1995).
44. C. J. Brabec, C. Roland, J. Bernholc. Theory of carbon nanotube growth. Phys. Rev. B, 52, 20, 14850 (1995).
45. C. J. Brabec, J. Bernholc. Kinetics of metal-catalyzed growth of single-walled carbon NT. Phys. Rev. B, 55, 10, R6097 (1997).
46. J. Bernholc, C. J. Brabec, M. Nardelli, A. Maiti, C. Roland, B. I. Yakobson. Theory of growth and mechanical properties of NT. Appl. Phys. A 66, 1 (1998).
47. M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares. Controlled production of aligned nanotube bundles. Nature (London) 388, 52 (1997).
48. Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, C. Y. Wang, L. Lu, W. Liu, W. Y. Zhou, W. Z. Li. Very long carbon nanotubes. Nature (London) 394, 631 (1998).
49. Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu. Synthesis of large array of well aligned carbon nanotubes on glass. Science 282, 1105 (1998).
50. W. Li, H. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, L. Xu, K. Zhu, and X. Xie. Large scale synthesis of aligned carbon nanotubes. Science 274, 1701 (1996).
51. P. Ajayan. Growth of carbon micro-trees. Nature (London) 404, 243 (2000).
52. O. A. Louchev, Y. Sato. NT self-organization: formation by step-flow growth. Appl. Phys. Lett., 74, 2, 194 (1999).
53. M. B. Nardelli, J. Brabec, A. Maiti, C. Roland, J. Bernholc. Lip-lip interactions and the growth of multiwalled carbon NT. Phys. Rev. Lett. 80, 2, 313 (1998).
54. Y. H. Lee, S. G. Kim, D. Tomanek. Catalytic growth of single-wall carbon NT: an *ab initio* study. Phys. Rev. Lett. 78, 12, 2393 (1997).
55. Y.-K. Kwon, Y. H. Lee, S.-G. Kim, P. Jund, D. Tomanek, and R. E. Smalley. Morphology and stability of growing multiwall carbon NT. Phys. Rev. Lett. 79, 11, 2065 (1997).
56. D. T. Colbert, R. E. Smalley. Electric effects in NT growth. Carbon 33, 7, 921 (1995).
57. C.-H. Kiang, W. A. Goddard III. Polyene ring nucleus growth model for single-layer carbon NT. Phys. Rev. Lett. 76, 14, 2515 (1996).
58. J.-Ch. Charlier, X. Blase, A. De Vita, R. Car. Microscopic growth mechanisms for carbon and BN NT. Appl. Phys. A 68, 267 (1999).
59. Y. Xia, Y. Mu, Y. Xing, R. Wang, C. Tan, and L. Mei. Continuous growth of higher fullerenes through adducting small carbon clusters and annealing. Phys. Rev. B 57, 23, 14950 (1998).

60. T. W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui, K. Tanigaki. Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 209, 1–2, 83 (1993).
61. H. Zeng, L. Zhu, G. Hao, R. Sheng. Synthesis of various forms of carbon NT by AC ARC discharge. *Carbon* 36, 3, 259 (1998).
62. T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert, and R. E. Smalley. Self-Assembly of tubular fullerenes. *J. Phys. Chem.* 99, 10694 (1995).
63. M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendon. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Appl. Phys. Lett.* 62, 6, 657 (1993).
64. K. Suenaga, F. Willaime, A. Loiseau, C. Colliex. Organization of carbon and BN layers in mixed nanoparticles and NT synthesized by arc discharge. *Appl. Phys. A* 68, 301 (1999).
65. M. Endo, H. W. Kroto. Formation of carbon nanofibers. *J. Phys. Chem.* 96, 6941 (1992).
66. C. Journet, P. Bernier. Production of carbon nanotubes. *Appl. Phys. A* 67, 1–9 (1998).
67. C. W. K. Journet, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer. Large scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature (London)* 388, 756 (1997).
68. P. M. Ajayan. Nanotubes from carbon. *Chem. Rev.* 99, 1787–1799 (1999).
69. Y. Ando. Carbon nanotubes: synthesis by ARC discharge technique, In: *Encyclopedia of Nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 1, 603–610 (2004).
70. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, and R. E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science* 273, 483 (1996).
71. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki. Purification of nanotubes. *Nature (London)* 367, 519 (1994).
72. K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga, Y. Nishina. Purifying SWNT. *Nature (London)* 383, 679 (1996).
73. Y. Ando, M. Ohkohchi, M. Wang. Regrowth of carbon NT and nanoparticles. *J. Cryst. Growth*, 166, 888 (1996).
74. K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman and R. E. Smalley. Purification of SW carbon NT by ultrasonically assisted filtration. *Chem. Phys. Lett.*, 282, 429–434 (1998).
75. M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, and A. Sarkar. Pyrolytic carbon NT from vapor-grown carbon fibers. *Carbon* 33, 7, 873 (1995).
76. S. B. Sinnott, R. Andrews, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey, and F. Derbyshire. Model of carbon NT growth through chemical vapor deposition. *Chem. Phys. Lett.*, 315, 25 (1999).

77. S. Helveg, C. Lypez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen. *Nature (London)* 427, 426–429 (2004).
78. P. M. Ajayan. How does a nanofibre grow? *Nature (London)* 427, 402 (2004).
79. M. Meyyappan. Carbon nanotube growth by chemical vapor deposition, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 1, 581–589 (2004).
80. A. C. Dillon, P. A. Parilla, J. L. Alleman, J. D. Perkins, M. J. Heben. Controlling SWNT diameters with variation in laser pulse power. *Chem. Phys. Lett.*, 316, 13 (2000).
81. A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, X. Fan, and S. J. Pennycook. Dynamics of single-wall carbon NT synthesis by laser vaporization. *Appl. Phys. A*, 70, 153 (2000).
82. S. Arepalli, P. Nikolaev, W. Holmes, C Scott. Diagnostics of laser-produced plume under carbon NT growth conditions. *Appl. Phys. A*, 70, 125 (2000).
83. E. Munoz, W. K. Maser, A. M. Benito, M. T. Martinez, G. F. de la Fuente, A. Righi, J. L. Sauvajol, E. Anglaret, Y. Maniette. Single-walled carbon NT produced by CW CO₂-laser ablation: study of parameters important for their formation. *Appl. Phys. A*, 70, 145 (2000).
84. E. Gamly. Single-walled carbon NT formation with a continuous CO₂-laser: experiments and theory. *Appl. Phys. A*, 70, 161 (2000).
85. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature (London)* 363, 605 (1993).
86. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley. Catalytic growth of SWNT by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.*, 243, 49 (1995).
87. Y. Zhang, H. Gu, S. Iijima. Single-walled carbon NT synthesized by laser ablation in a nitrogen atmosphere. *Appl. Phys. Lett.*, 73, 26, 3827 (1998).
88. S. Hofmann, C. Ducati, B. Kleinsorge, and J. Robertson. Direct growth of aligned carbon nanotube field emitter arrays onto plastic substrates. *Appl. Phys. Lett.* 83, 22 4661 (2003)
89. A. V. Rode, E. G. Gamaly, and B. Luther-Davies. Formation of cluster-assembled carbon nano-foam by high-repetition-rate laser ablation. *Appl. Phys. A*, 70, 135 (2000).
90. S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno. *Chem. Phys. Lett.*, 360, 229 (2002).
91. L. Vaisman, D. H. Wagner, G. Marom. The role of surfactant in dispersion of carbon nanotubes. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 37, 127–130 (2005).
92. B. Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. Ward, R. Zhang, G. Ramanath, P. M. Ajayan. Organized assembly of carbon nanotubes. *Nature (London)*, 416, 495 (2002).

93. P. Launois, P. Poulin. Macroscopically Aligned Carbon Nanotubes, In: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 4, 763–774 (2004).
94. X. Wang, Y. Liu, and D. Zhu. Aligned carbon nanotubes, In: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 1, 1–15 (2004).
95. H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan. Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands. *Science*, 296, 884 (2002).
96. L. M. Peng, Z. L. Zhang, Z. Q. Xue, Q. D. Wu, Z. N. Gu, and D. G. Pettifor. Stability of carbon nanotubes: How small they can be? *Phys. Rev. Lett.*, 85, 15, 3249–3252 (2000).
97. L. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, and S. Iijima. The smallest carbon nanotube. *Nature (London)* 408, 50 (2000).
98. X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R. O. Jones, and Y. Ando. Smallest carbon nanotube is 3 Å in diameter. *Phys. Rev. Lett.*, 92, 12, 125502 (2004).
99. N. Wang, Z. K. Tung, G. D. Li, and J. S. Chen. Single-walled 4 Å carbon nanotube. *Nature (London)*, 408, 50 (2000).
100. W. Z. Liang, G. H. Chena, Z. Li, and Z.-K. Tang. Absorption spectra and chirality of single-walled 4 Å carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 80, 18, 3414–3427 (2000).
101. M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, and S. Shinkai. Ring Closure of Carbon Nanotubes. *Science* 293, 1299–1301 (2001).
102. J. Cumings, P. G. Collins, A. Zettl. Peeling and sharpening multiwall nanotubes. *Nature (London)*, 406, 586 (2000).
103. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀. *Phys. Rev. B* 46, 3, 1804 (1992); *Appl. Phys. Lett.*, 60, 2204 (1992).
104. J. W. Mintmire, D. I. Dunlap, C. T. White. Are fullerenes metallic? *Phys. Rev. Lett.* 68, 5, 631 (1992).
105. N. Hamada, S.-I. Sawada. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 10, 1579 (1992).
106. P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, R. E. Smalley. Nanotube nanodevice. *Science*, 278, 100 (1997).
107. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature (London)*, 382, 54 (1996).
108. C. L. Kane, E. J. Mele, J. E. Fischer, R. Lee, P. Petit, A. Thess. Temperature-dependent resistivity of SW carbon NT. *Eur. Phys. Lett.* 41 (6), 683–688 (1998).
109. T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, and J. Fink. Localized and delocalized electronic states in SW carbon NT. *Phys. Rev. Lett.*, 80, 21, 4729 (1998).

110. A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat, J. M. Bonard, L. Forry, T. Nussbaumer and C. Schönenberger. Aharonov-Bohm oscillations in carbon NT. *Nature (London)* 397, 673 (1999).
111. T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled nanotubes. *Nature (London)*, 391, 62–64 (1998).
112. J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature (London)*, 391, 59 (1998).
113. A. Bachtold, M. S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E. H. Anderson, A. Zettl, P. L. McEuen. Scanned probe microscopy of electronic transport in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84, 26, 6082–6085 (2000).
114. L. P. Biro, P. Lambin. Scanning Tunneling Microscopy of Carbon Nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 9, 415–426 (2004),
115. D. E. Resasco, J. E. Herrera. Structural characterization of single-walled carbon nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 10, 125–147 (2004).
116. M. Ouyang, J.-L. Huang, C. Li, et al. Energy gaps in «metallic» single-walled carbon nanotubes. *Science*, 292, 702 (2001).
117. L. C. Venema, J. W. G. Wilder, J. W. Janssen, et al. Imaging electron wave functions of quantized energy levels in carbon nanotubes. *Science*, 283, 52 (1999).
118. T. W. Odom, J.-L. Huang, C. L. Cheung, et al. Magnetic Clusters on Single-Walled Carbon Nanotubes: The Kondo effect in a one-dimensional host. *Science*, 290, 1549 (2000).
119. S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer. Carbon nanotube quantum resistors. *Science* 280, 1744 (1998).
120. H. Ajiki, T. Ando. Carbon nanotubes as quantum wires on cylinder surface. *Solid State Commun.*, 102, 2–3, 135–142 (1997).
121. T. Ebessen. Carbon NT. *Physics Today*, June 1996, 26.
122. C. Dekker. Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Physics Today*, 52, 5, 22–28 (1999).
123. D. J. Thouless. Maximum metallic resistance in thin wires. *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1167–1169 (1977).
124. S. J. Tans, M. H. Devoret, R. J. A. Groeneveld, C. Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature (London)* 386, 474 (1997).
125. H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen. Defects, quasi-bound states, and quantum conductance in metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84, 13, 2917–2924 (2000).
126. Z. L. Wang. *In-situ* nanomeasurements of individual carbon nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 4, 205–214 (2004).

127. E. D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, P. L. McEuen Determination of electron orbital magnetic moments in carbon nanotubes. *Nature*, 428, 536–539 (2004).
128. J. P. Lu. Novel magnetic-properties of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1123–1126 (1995).
129. X. K. Wang, R. P. H. Chang, A. Patashinski, J. B. Ketterson. Magnetic-susceptibility of buckytubes. *J. Mater. Res.*, 9, 1578–1582 (1994).
130. O. Chauvet, et al. Magnetic anisotropies of aligned carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 52, R6963–R6966 (1995).
131. J. O. Lee, et al. Observation of magnetic-field-modulated energy gap in carbon nanotubes. *Solid State Commun.*, 115, 467–471 (2000).
132. F. Kuemmeth, S. Ilani, D. C. Ralph, P. L. McEuen. Coupling of spin and orbital motion of electrons in carbon nanotubes. *Nature (London)*, 452, 448 (2008).
133. A. Brataas. Spin surprise in carbon. *Nature (London)*. 452, 419 (2008).
134. T. Ando. Spin-orbit interaction in carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 69, 1757–1763 (2000).
135. D. Huertas-Hernando, F. Guinea, A. Brataas. Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps. *Phys. Rev.*, B 74, 155426 (2006).
136. (a) K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar, and H. Ago. Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotubes. *Nature (London)*, 401, 572 (1999). (б) S. Sahoo, et al. Electric field control of spin transport. *Nature Phys.*, 1, 99 (2005). (в) A. Jensen, J. R. Hauptmann, J. Nygård, et al. Magnetoresistance in ferromagnetically contacted single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev.*, B 72, 035419 (2005). (г) L. E. Hueso, J. M. Pruneda, V. Ferrari, et al. Transformation of spin information into large electrical signals using carbon nanotubes. *Nature*, 445, 410 (2007). (д) N. Tombros, S. J. van der Molen, B. J. van Wees. Separating spin and charge transport in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev.*, B 73, 233403 (2006).
137. T. W. Odom, J.-L. Huang, C. L. Cheung, et al. Magnetic Clusters on Single-Walled Carbon nanotubes: The Condo effect in a one dimensional host. *Science*, 290, 1549 (2000).
138. A. Yu. Kasumov, R. Deblock, M. Kociak, B. Reulet, H. Bouchiat, I. I. Khodos, Yu. B. Gorbatov, V. T. Volkov, C. Journet, M. Burgard. Supercurrents through single-walled carbon nanotubes. *Science*, 284, 1508 (1999).
139. A. F. Morpurgo, J. Kong, C. Marcus, H. Dai. Gate-controlled superconducting proximity effect in carbon nanotubes. *Science*, 286, 263–265 (1999).
140. M. Kosiak, A. Yu. Kasumov, S. Guйron, B. Roulet, I. I. Khodos, Yu. B. Gorbatov, V. T. Volkov, L. Vaccarini, and H. Bouchait. Superconductivity in ropes of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 86, 11, 2416–2419 (2000).

141. Z. K. Tung, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, P. Sheng. Superconductivity in 4 Angstrom single-walled carbon nanotubes. *Science*, 292, 2462–2465 (2001).
142. L. X. Benedict, V. H. Crespi, S. G. Louie, M. L. Cohen. Static conductivity and superconductivity of carbon nanotubes: relations between tubes and sheets. *Phys. Rev. B*, 52, 20, 14935–14940 (1995).
143. S. Saito. Carbon nanotubes for next-generation electronic devices. *Science*, 278, 77–78 (1997).
144. (a) R. F. Service. Nanotubes show the way. *Science*, 285, 2055 (1999). (б) И. И. Бобринецкий, В. К. Неволин, А. А. Строганов, Ю. А. Чаплыгин. Модуляция проводимости пучков однослойных углеродных нанотрубок. *Микроэлектроника*, 33, 5, 356–361 (2004). (в) И. И. Бобринецкий, В. К. Неволин, Ю. А. Чаплыгин. Логические ключи на основе пучков однослойных углеродных нанотрубок. *Микросистемная техника*, 7, 12–14 (2004).
145. M. Ahlskog, C. Laurent, M. Baxendale, M. Huhtala. Electronic properties and applications of carbon nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 2, 139–161 (2004).
146. (a) J. Gonzalez. Electronic properties of carbon nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 2, 163–180 (2004). (б) И. В. Станкевич, Л. А. Чернотатонский. Таммовские состояния и квантовые точки в углеродных и гетероатомных нанотрубках. *ФТТ*, 41, 8, 1515 (1999). (в) И. В. Станкевич, Л. А. Чернотатонский. Таммовские состояния углеродных нанотрубок. *Письма в ЖЭТФ*, 63, 8, 588 (1996).
147. Z. Yao, H. W. Ch. Postma, L. Balents, and C. Dekker. Carbon nanotube intramolecular junctions. *Nature (London)*, 402, 273–276 (1999).
148. Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree, F. Nihey, S. Iijima. Heterostructures of single-walled carbon nanotubes and carbide nanorods. *Science* 285, 1719 (1999).
149. L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen. Pure carbon nanoscale devices: nanotube heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.*, 76, 6, 971–974 (1997).
150. M. Menon, D. S. Srivastava. Carbon nanotube based molecular electronic devices. *J. Mater. Res.*, 13, 9, 2357–2361 (2001).
151. (a) A. Rochefort and P. Avouris. Quantum size effects in carbon nanotube intramolecular junctions. *Nano Lett.* 2, 3, 253–256 (2002); (б) J. Yi, G. Cuniberti, M. Porto. Modeling of carbon-based nanojunctions, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 4, 607–617 (2004).
152. L. Venema. Nanotechnology: crossroads in carbon. *Nature (London)* 407, 959 (2000).
153. A. Rochefort and P. Avouris. Quantum size effects in carbon nanotube intramolecular junctions. *Nano Lett.* 2, 3, 253–256 (2002).

154. B. C. Shatiskumar, P. J. Tomas, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao. Y-Junction carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 77, 16, 2530–2532 (2000).
155. J. Liu, M. J. Casavant, M. Cox, D. A. Walters, P. Boul, W. Lu, A. J. Rimerberg, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. E. Smalley. Controlled deposition of individual SW carbon NT on chemically fictionalized templates. *Chem. Phys. Lett.*, 303, 125 (1999).
156. M. Menon, D. S. Srivastava. Carbon Nanotube «T Junctions»: Nanoscale metal-semiconductor-metal contact devices. *Phys. Rev. Lett.*, 79, 22, 4453–4456 (1997).
157. M. S. Fuhrer, J. Nygerd, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M. S. C. Mazzone, H. J. Choi, J. Ihm, S. J. Louie, A. Zettl, P. L. McEuen. Crossed nanotube junction. *Science*, 288, 494–497 (2000).
158. M. S. Fuhrer, Andrew K. L. Lim, L. Shih, U. Varadarajan, A. Zettl, Paul L. McEuen. Transport through crossed nanotubes. *Physics E*, 6, 868–871 (2000).
159. J. W. Janssen, S. G. Lemay, L. P. Kouwenhoven, and C. Dekker. Scanning tunneling spectroscopy on crossed carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 65, 115423 (2002).
160. J. W. Park, J. Kim, K.-H. Yooa, Electrical transport through crossed carbon nanotube junctions. *J. Appl. Phys.*, 93, 7, 4191 (2003).
161. C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, et al. Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes. *Science*, 290, 1552 (2000).
162. S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker. Room temperature transistor based on a single carbon nanotubes. *Nature (London)* 393, 49–51 (1998).
163. (a) G. Cuniberti, J. Yi, and M. Porto. Pure-carbon ring transistor: role of topology and structure. *Appl. Phys. Lett.*, 81, 850 (2001). (b) H. Watanabe, C. Manabe, T. Shigimatsu, and M. Shimizu. Dual-probe scanning tunneling microscope: measuring a carbon nanotube ring transistor. *Appl. Phys. Lett.*, 78, 19, 2928–2929 (2001).
164. S. J. Tans and C. Dekker. Potential modulations along carbon nanotubes. *Nature (London)*, 406, 834 (2000).
165. M. Bockrath, W. Liang, D. Bozovic. Resonant electron scattering by defects in single-walled carbon nanotubes. *Science*, 291, 283 (2001).
166. H. W. Ch. Postma, T. Teepen. Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. *Science*, 293, 76–79 (2001).
167. C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature (London)* 408, 541–548 (2000).
168. P. Jarillo-Herrero, J. A. van Dam, L. P. Kouwenhoven. Quantum supercurrent transistors in carbon nanotubes. *Nature*, 439, 953 (2006).
169. S. Ilani, L. A. K. Donev, M. Kindermann, et al. Measurement of the quantum capacitance of interacting electrons in carbon nanotubes. *Nature Physics*, 687, 2 (2006).

170. P. G. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. *Science*, 292, 706 (2001).
171. G. Zhang, P. Qi, X. Wang, et al. Selective Etching of Metallic Carbon Nanotubes by Gas-Phase Reaction. *Science*. 314, 974 (2006).
172. G. Y. Zhang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 6026 (2006).
173. M. C. LeMieux, M. Roberts, S. Barman, Y. W. Jin, J. M. Kim, Z. Bao. Self-Sorted, Aligned Nanotube Networks for Thin-Film Transistors. *Science*, 321, 101 (2008).
174. (a) M. Krüger, M. R. Buitelaar, T. Nussbauer, and C. Schönenberger. Electrochemical carbon nanotube field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.*, 78, 9, 1291–1293 (2001); (б) S. B. Cronin, R. Barnett, and M. Tinkham. Electrochemical gating of individual single-wall carbon nanotubes observed by electron transport measurements and resonant Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2052 (2004); (в) C. Lu, Q. Fu, S. Huang, and J. Liu. Polymer electrolyte-gated carbon nanotube field-effect transistor. *Nano Lett.*, 4, 4, 623–627 (2004).
175. W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham, and H. Park. Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide. *Nature (London)*, 411, 665 (2001).
176. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 287, 622–625 (2000).
177. (a) J. R. Wood, Q. Zhao, M. D. Frogley, E. R. Meurs, A. D. Prins, T. Peijs, D. J. Dunstan. Carbon nanotubes: from molecular to macroscopic sensors. *Phys. Rev. B*, 62, 11, 7571–7575 (2000). (б) J. Li, H. T. Nog. Carbon Nanotube Sensors, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 1, 591–601 (2004).
178. X. Guo, Joshua P. Small, J. E. Klare, et al. Covalently Bridging Gaps in Single-Walled Carbon Nanotubes with Conducting Molecules. *Science*, 311, 356 (2006).
179. (a) P. L. McEuen. Single-wall carbon nanotubes. *Physics World*, June 2000, 31–38. (б) A. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris. Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates. *Nano Lett.* 1, 453 (2001).
180. A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker. Logic circuits with carbon nanotube transistors. *Science*, 294, 1317 (2001).
181. A. Javey, Q. Wang, A. Ural, Y. Li, and H. Dai. Carbon nanotube transistor arrays for multistage complementary logic and ring oscillators. *Nano Lett.* 2, 9, 929–932 (2002).
182. A. Javey, H. Kim, M. Brink, Q. Wang, A. Ural, J. Guo, P. McIntyre, P. McEuen, M. Lundstrom, and H. Dai. High- k dielectrics for advanced carbon nanotubes transistors and logic gates. *Nature (London)*, 17 November 2002.

183. J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff. Electrically induced optical emission from a carbon nanotube. *Science*, 300, 783 (2003).
184. J. B. Cui, R. Sordan, M. Burghard, and K. Kern. Carbon nanotube memory devices of high charge storage stability. *Appl. Phys. Lett.*, 81, 17, 3260–3263 (2002).
185. M. S. Fuhrer, B. M. Kim, T. Durkop, and T. Brintlinger. High-mobility nanotube transistor memory. *Nano Lett.* 2, 755 (2002).
186. M. Radosavljevic, M. Freitag, K. V. Thadani, and A. T. Johnson. Nonvolatile molecular memory elements based on ambipolar nanotube field effect transistors. *Nano Lett.*, 2, 761 (2002).
187. M. Rinkiö, A. Johansson, G. S. Paraoanu. High-Speed Memory from Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with High-k Gate Dielectric. *Nano Letters*, 9, n 2, 643–647 (2009).
188. A. Star, Y. Lu, K. Bradley, and G. Gruner. Nanotube optoelectronic memory devices. *Nano Lett.*, 4, 2, 253–256 (2004).
189. J. Chen, V. Perebeinos, M. Freitag, et al. Bright Infrared Emission from Electrically Induced Excitons in Carbon Nanotubes. *Science*, 310, 1171 (2005).
190. M. Freitag, J. Chen, J. Tersoff, et al., Mobile Ambipolar Domain in Carbon-Nanotube Infrared Emitters. *Phys. Rev. Lett.*, 93, 076803 (2004).
191. J. M. Simmons, I. In, V. E. Campbell, et al. Optically Modulated Conduction in Chromophore-Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 98, 086802 (2007).
192. (a) D. M. Guldi. Nanotubes see the light. *Nature*, 447, 50 (2007). (б) X. Zhou, T. Zifer, B. M. Wong, et al. Color detection using chromophore-nanotube hybrid devices. *Nano Letters*, 9, 1028 (2009).
193. Q. Cao, H. Kim, N. Pimparkar, et al. Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates. *Nature*, 454, 495 (2008).
194. (a) W. A. de Heer, A. Chatelain, and D. Ugarte. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, 270, 1179 (1995). (б) А. В. Елецкий. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. *УФН*, 172, 4, 401–438 (2002). (в) А. Л. Мусатов, К. Р. Израэльянц, Е. Д. Образцова, С. Р. Иванова, Т. А. Скабалланович. Низковольтная нестационарная электронная эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок — экзoeлектронная эмиссия. *Письма в ЖЭТФ* 82, 52 (2005).
195. (a) S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science* 283, 512 (1999); (б) W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park, and J. M. Kim. Fully sealed, high-brightness carbon-NT field emission display. *Appl. Phys. Lett.*, 75, 20, 3129 (1999).

196. A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tománek, P. Nordlander, D. T. Colbert, and R. E. Smalley. Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire. *Science*, 269, 1550 (1995).
197. J. M. Bonard, J.-P. Salvetat, T. Stüçkli, L. Forry, A. Châtelain. Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism. *Appl. Phys. A*, 69, 3, 245–254 (1999).
198. P. Groning, L. Nilsson, P. Ruffieux, R. Clergereaux, and O. Groning. Carbon nanostructures for cold electron sources, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 1, 547–579, (2004).
199. S. C. Lim, H. J. Jeong, K. Hyeok. Carbon nanotube-based field emitters, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 1, 611–624 (2004).
200. Z. P. Huang, Y. Tu, D. L. Carnahan, Z. F. Ren. Field emission of carbon nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 2, 401–416 (2004).
201. K. B. K. Teo, E. Minoux, L. Hudanski, et al. Carbon nanotubes as cold cathodes. *Nature*, 437, 968 (2005).
202. N. de Jonge, Y. Lamy, K. Schoots, and T. H. Oosterkamp. High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube. *Nature (London)* 420, 393–395 (2002).
203. (a) Y. Cheng, O. Zhou. Electron field emission from carbon nanotubes. *C. R. Physique* 4, 1021 (2003). (б) G. Cao, Y. Z. Lee, R. Peng, Z. Liu. A dynamic micro-CT scanner based on a carbon nanotube field emission x-ray source. *Phys. Med. Biol.*, 54, 2323–2340 (2009).
204. (a) R.-H. Xie, Q. Rao, L. Jensen. Nonlinear optics of fullerenes and carbon nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., 8, 67–99 (2004). (б) Н. Н. Ильичев, Е. Д. Образцова, С. В. Гарнов, С. Е. Мосалева. Нелинейное пропускание одностенных углеродных нанотрубок в тяжелой воде на длине волны 1,54 мкм; получение режима самосинхронизации мод в лазере на стекле с Er^{3+} с помощью пассивного затвора на основе этих нанотрубок. *Квантовая электроника*, 34, 6, 572–574 (2004).
205. P. M. Ajayan, M. Terrones, A. de la Guardia, V. Huc, N. Grobert, B. Q. Wei, H. Lezec, G. Ramanath, and T. W. Ebbesen. Nanotubes in a flash-ignition and reconstruction. *Science*, 296, 705 (2002).
206. B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response. *Phys. Rev. Lett.* 76, 14 (1996).
207. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon NT. *Nature (London)* 381, 678 (1996).
208. M. R. Falvo, R. M. Taylor, A. Hetsler, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, and R. Superfine. Nanometer-scale rolling and sliding of carbon NT. *Nature (London)* 397, 236 (1999).

209. M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr., S. Washburn, and R. Superfine. Bending and buckling of carbon NT under large strain. *Nature (London)* 389, 582 (1997).
210. D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley. Elastic strain of freely suspended SW carbon NT. *Appl. Phys. Lett.* 74, 25, 3803 (1999).
211. G. van Lier, C. van Alsenoy, V. van Doren, P. Geerlings. *Ab initio* study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. *Chem. Phys. Lett.*, 326, 1–2, 181–185 (2000).
212. (a) C. Q. Ru. Elastic Models for Carbon Nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 2, 731–744 (2004). (b) C.-Y. Li and T.-W. Chou. Strain and pressure sensing using single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 15, 1493–1496 (2004).
213. T. W. Tomblor, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang, and S.-Y. Wu. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. *Nature (London)*, 405, 769 (2000).
214. A. N. Cleland. Carbon nanotubes tune up. *Nature*, 431, 251 (2004).
215. V. Sazonova, Y. Yaish, Hande Üstünel, et al. A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator. *Nature*, 431, 284 (2004).
216. R. H. Baughman, C. Cui, and A. Zakhidov. Carbon nanotubes actuators. *Science*, 284, 1340–1344 (1999).
217. Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов. Свойства и нанотехнологические применения нанотрубок. *УФН*, 177, 786 (2007).
218. L. Dong, B. J. Nelson, T. Fukuda, F. Arai. Towards Nanotube Linear Servomotors. *IEEE transactions on automation science and engineering*, 3, no. 3, 228 (2006).
219. A. M. Fennimore, T. D. Yuzvinsky, W.-Q. Han, et al. Rotational actuators based on carbon nanotubes. *Nature*, 424, 408 (2003).
220. P. Kim, C. M. Lieber. Nanotube nanotweezers. *Science* 268, 2148–2150 (1999).
221. (a) S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, and C. M. Lieber. Covalently functionalized nanotubes as nanometre sized probes in chemistry and biology. *Nature (London)*, 394, 52 (1998). (b) В. К. Неволин. Зондовые нанотехнологии в электронике. 2005. М: Техносфера.
222. V. A. Basiuk, E. V. Basiuk. Chemical derivatization of carbon nanotube tips, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 1, 761–776 (2004).
223. P. Kral, M. Shapiro. Nanotube Electron Drag in Flowing Liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 86, 131 (2001).
224. S. Ghosh, A. K. Sood, N. Kumar. Carbon nanotube flow sensors. *Science* 299, 1042 (2003).

225. K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia, A. Zettl. *Nanotube Radio. Nano Lett.*, 7, 3511 (2007).
226. K. Jensen, Kwanpyo Kim, A. Zettl. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor. *Nature Nanotechnology*, 3, 533–537 (2008).
227. (a) A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahi, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature (London)* 386, 377 (1997). (б) А. В. Елецкий. Сорбционные свойства углеродных наноструктур. *УФН*, 174, 11, 1191–1231 (2004).
228. Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley. Hydrogen absorption and cohesive energy of SW carbon NT. *Appl. Phys. Lett.*, 74, 16, 2307 (1999).
229. C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science*, 286, 1127–1129 (1999).
230. K. Atkinson and S. Roth. Carbon nanostructures: an efficient hydrogen storage medium for fuel cells? *Fuel Cells Bull.* 38, 9–12 (2002).
231. R. G. Ding, J. J. Finnerty, Z. H. Zhu, Z. F. Yan, G. Q. Lu. Hydrogen storage by carbon nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. *Amer. Sci. Publ.*, v. 4, 13–33 (2004).
232. A. D. Migone, S. Talapatra. Gas adsorption on carbon nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. *Amer. Sci. Publ.*, v. 2, 749–767 (2004).
233. G. E. Froudakis. Hydrogen and oxygen interaction with carbon nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa. *Amer. Sci. Publ.*, v. 4, 1–11 (2004).
234. C. Liu, Y. Tong, S. Xu, M. Liu, H. Cheng. Bulk Storage Capacity of hydrogen in purified multiwalled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 106, 963 (2002).
235. Yan-Hui Li et al. Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 350, 412–416 (2001).
236. R. Q. Long, R. T. Yang. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2058 (2001).
237. P. M. Ajayan and S. Iijima. Capillary-induced filling of carbon nanotubes. *Nature (London)* 361, 333 (1993).
238. S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, and M. L. H. Green. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature (London)* 372, 159 (1994).
239. S. C. Tsang, P. J. F. Harris, and M. L. H. Green. Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide. *Nature (London)* 362, 520 (1993).

240. C. Guerret-Piécourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau, and H. Pascard. Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes. *Nature (London)* 372, 761 (1994).
241. M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, and J. E. Fischer. Carbon nanotube composites for thermal management. *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2767 (2002).
242. Ch. Laurent, A. Peigney. Carbon nanotubes in composite materials, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 1, 635–653 (2004).
243. R. Braughman. Super-tough composite carbon nanotube fiber for electronic textiles. *AAPPS Bulletin* August 2003; *Nature*, 423, 703 (2003).
244. (а) С. И. Рембеза. Применение углеродных нанотрубок в газовой сенсорике. *Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии*. IX Международная научная конференция. Кисловодск Ставрополь: СевКавГТУ, 427 (2009). (б) С. Н. Штыков, Т. Ю. Русанова. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения. *РХЖ*, 11, 2, 92 (2008). (в) M. Y. Faizah, A. Fakhrul-Razi, R. M. Sider. Gas sensor application of carbon nanotubes. *Int. J. Engineering and Technology*. 4, 1, 106 (2007). (г) J. Gong, Q. Chen. Sol-gel prepared SWNT SnO₂ thin films for micromachined gas sensor. *NSTI-Nanotech*, 3, 232 (2004). (д) A. Wsitscraat, A. Tnantranontn. Electron beam evaporated carbon nanotubes dispersed SnO₂ thin film gas sensor. *J. Electroceramics*. 17, 1 (2006). (е) Б. В. Панфилов. Промышленное производство углеродных нанотрубок. *Полимерные материалы*. 1, 18 20 (2010).
245. (а) Z. Wang and Y. Zhao. High-Pressure Microscopy. *Science*. 312, 1149 (2006). (б) L. Sun, F. Banhart, A. V. Krashennnikov, et al. Carbon Nanotubes as High-Pressure Cylinders and Nanoextruders. *Science*, 312, 1199 (2006).
246. Y. Gao, Y. Bando. Carbon nanothermometer containing gallium. *Nature (London)* 415, 600 (2002).
247. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer. Carbon nanotubes—the route toward applications. *Science*, 297, 787 (2002).
248. D. Wang, et al. Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 19, 075609 (2008).
249. L. J. Hall, V. R. Coluci, D. S. Galvão, et al. Sign change of Poisson's ratio for carbon nanotube sheets. *Science*, 320, 504 (2008).
250. L. Xiao, Z. Chen, C. Feng, et al. Flexible, Stretchable, Transparent Carbon Nanotube Thin Film Loudspeakers. *Nano Lett.*, 8, 4539 (2008).
251. X. Zhao and J. K. Johnson Simulation of Adsorption of DNA on Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 10438 (2007).
252. Е. П. Дьячков, С. П. Долин, П. Н. Дьячков. Взаимодействие одностенных ДНК с углеродными нанотрубками по данным метода молекулярного докинга. *ДАН*, 423, 202 (2008).

253. Е. П. Дьячков. Моделирование взаимодействия ДНК с липидами и нанотрубками методами молекулярной механики и докинга. Дисс. канд. хим. наук. ИОНХ РАН, Москва, 2009.
254. H. Gao, Y. Kong. Simulation of DNA-nanotube interactions. *Annu. Rev. Mater Res.*, 34, 123 (2004).
255. G. Lu, P. Maragakis, P. Kaxiras. *Nano Lett.*, 5, 897 (2005).
256. S. Meng, P. Maragakis, C. Papaloukas, E. Kaxiras. DNA nucleoside interaction and identification with carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 7, 40 (2007).
257. M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, et al. Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly. *Science*, 302, 1545 (2003).
258. M. Zheng, et al. *Nature Mater.* 2, 338 (2003).
259. K. A. Williams, P. T. M. Veenhuizen, B. G. de la Torre, R. Eritja, C. Dekker. Carbon nanotubes with DNA recognition. *Nature*, 420, 761 (2002).
260. K. Keren, R. S. Berman, E. Buchstab, et al. DNA-Templated Carbon Nanotube Field-Effect Transistor. *Science*, 302, 1380 (2003).
261. D. A. Heller, E. S. Jeng, T.-K. Yeung, et al. Optical Detection of DNA Conformational Polymorphism on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 311, 508 (2006).
262. T. Elkin, X. Jiang, S. Taylor, et al. Immuno-Carbon Nanotubes and Recognition of Pathogens. *ChemBioChem.*, 6, 4, 640 (2005).
263. T. A. Hilder, et al. *Nanotechnology*, 18, 275704 (2007).
264. K. Ajima, et al. *J. Phys. Chem.*, B 110, 19097 (2006).
265. R. P. Feazell, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 8438 (2007).
266. X. Deng, S. Yang, H. Nie¹, et al. A generally adoptable radiotracing method for tracking carbon nanotubes in animals. *Nanotechnology*, 19, 075101 (2008).
267. M. Chiaretti. *J. Phys.: Condens. Mater.*, 20, 474203 (2008).
268. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
269. А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: Наука, 1973.
270. Дж. Слэтер. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. — М.: Мир, 1978.
271. Дж. Слэтер. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М.: Мир, 1969.
272. Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974.
273. А. А. Левин. Квантовая химия твердого тела. М.: Химия, 1972.
274. J. M. Andre, J. Delhalle, J. Ladik. Quantum theory of polymers. Dordrecht, Boston, 1978.
275. П. Н. Дьячков, Н. Н. Бреславская. Расчеты электронного строения тубуленов и фуллеренов с использованием данных по структуре σ - и π -зон графита. *Хим. физика*, 18, 1, 105–110 (1999).

276. Д. В. Кирин, Н. Н. Бреславская, П. Н. Дьячков. Гетеропереходы на основе химически модифицированных углеродных нанотрубок. ДАН, 374, 1, 68–73 (2000).
277. P. N. D'yachkov, O. M. Kepp, A. V. Nikolaev. Linear augmented cylindrical wave method in the theory of electronic structure of quantum nanowires. *Macromol. Symp.*, 1998, 136, 17–24.
278. П. Н. Дьячков, О. М. Кепп, А. В. Николаев. Метод линейных присоединенных цилиндрических волн в теории электронной структуры нанопроводов. ДАН, 1999, 365, 2, 215–220.
279. P. N. D'yachkov and O. M. Kepp. Linear augmented cylindrical wave method for nanotubes: band structure of $[\text{Cu}@C_{20}]_{\infty}$. In: *Science and application of nanotubes*. Eds D. Tomanek and R. J. Enbody. Kluwer Academic/Plenum Publishers. NY, 77–82 (2000)
280. П. Н. Дьячков, Д. В. Кирин. Учет внутренней полости в методе линейных присоединенных цилиндрических волн для электронной структуры нанотрубок. ДАН, 1999, 369, 5, 639–646.
281. P. N. D'yachkov, D. V. Kirin. Linearized augmented cylindrical wave method and its application to band structure of nanotubes. *Proc. Ital. Phys. Soc.*, 2000, 74, 203–211.
282. Д. В. Кирин, П. Н. Дьячков. Электронное строение карбина и нанотрубок составов $C_{1-x}(\text{BN})_x$ ($x = 0, 1, 1/3$) и GaAs по данным метода линейных присоединенных цилиндрических волн в приближении полного потенциала. ДАН, 380, 2, 217–223 (2001).
283. P. N. D'yachkov. Augmented waves for nanomaterials, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Ed. by N. S. Nalwa. American Scientific Publishers, v. 1, 191–212 (2004).
284. P. K. Tyagi, M. K. Singh, D. S. Misra. Filling of carbon nanotubes. In: *encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Ed. by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 2, 417–430 (2004).
285. J. C. Slater. Wave function in periodic potential. *Phys. Rev.*, 51, 10, 846–851 (1937). J. C. Slater. A generalized self-consistent field method. *Phys. Rev.*, 91, 3, 528–536 (1953).
286. (a) D. D. Koelling, and G. O. Arbmán. Use of energy derivative of the radial function in an augmented plane wave method: application to copper. *J. Phys. F: Metal Physics*, 5, 2041 (1975). (б) O. K. Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12, 8, 864–871 (1975).
287. В. В. Немощкаленко, В. Н. Антонов. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов. — Киев: Наук. думка, 1985.
288. A. V. Nikolaev, P. N. D'yachkov. Solution of periodic Poisson's equation and Hartree-Fock approach for solids with extended electron states: application to augmented plane wave method. *Int. J. Quant. Chem.*, 189, 57–85 (2002).
289. В. М. Галицкий, Б. М. Карнаков, В. И. Коган. Задачи по квантовой механике. М.: Наука, 1984.

290. Г. Н. Ватсон. Теория бесселевых функций. М.: Издательство иностранной литературы, 1949. Т. 1.
291. В. С. Владимиров. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1981.
292. Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1970.
293. Справочник по спец. функциям. Под ред. И. Абрамовица, М. Стигана. М.: Наука, 1979.
294. P. N. D'yachkov, H. Hermann, D. V. Kirin. Electronic structure and interband transitions of metallic carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 81, 27, P. 5228 (2002).
295. P. N. D'yachkov and H. Hermann. Electronic structure and interband transitions of semiconducting carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.*, 95, 1, 399 (2004).
296. O. Stéphan, P. M. Ajayan, C. Colliex, P. Redlich, J. M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science* 266, 1683 (1994).
297. W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato. Boron-doped carbon NT prepared through a substitution reaction. *Chem. Phys. Lett.* 299, 368 (1999).
298. А. В. Никулкина, П. Н. Дьячков. Электронное строение нанотрубок, легированных азотом, бором, кислородом. *ЖНХ*, 49, 3, 481–487 (2004).
299. О. М. Кепп, П. Н. Дьячков. Зонная структура металлических цепочек по данным метода присоединенных цилиндрических волн. *ДАН*, 365, 3, 354–359 (1999).
300. О. М. Кепп. Квантовая химия углеродных нанотрубок с переходными металлами. Дисс. уч. ст. канд. хим. наук. Москва, ИОНХ РАН, 1999.
301. N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl. Boron nitride nanotubes. *Science* 269, 966 (1995).
302. A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, H. Pascard. BN NT with reduced numbers of layers synthesized by arc-discharge. *Phys. Rev. Lett.* 76, 4737 (1996).
303. O. L. Louchev. Surface diffusion growth and stability mechanism of BN NT produced by laser beam heating under super high pressures. *Appl. Phys. Lett.* 71, 24, 3522 (1997).
304. A. Loiseau. BN NT. *Carbon* 36, 5–6, 743 (1998).
305. Y. Saito, M. Maida, T. Matsumoto. Structures of BN NT with single-layer and multi-layers produced by arc discharge. *Jpn J. Appl. Phys.* 38, 159 (1999).
306. Y. Saito, M. Maida. Square, pentagon, and heptagon rings at BN NT tips. *J. Phys. Chem. A*, 103, 10, 1291 (1999).
307. J. Cumings, A. Zettl. Mass production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons. *Chem. Phys. Lett.*, 316, 211 (2000).

308. D. P. Yu. Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature. *Appl. Phys. Lett.* 72, 16, 1966 (1998).
309. J. Yu. Semiconducting boron carbonitride nanostructures: nanotubes and nanofibers. *Appl. Phys. Lett.* 77, 13, 1949–1951 (2000).
310. W. Zhou, Z. Zhang, Z. G. Bai, D. P. Yu. Catalyst effects on formation of BN nano-tubules synthesized by laser ablation. *Solid State Commun.* 109, 555 (1999).
311. P. Gleize, M. C. Schouler, P. Gabelle, M. Caillet. Growth of tubular BN filaments. *J. Mater. Sci.* 29, 1575 (1994).
312. M. Terauchi, M. Tanaka, H. Matsuda, M. Takeda & K. Kimura. Helical nanotubes of hexagonal boron nitride. *J. Elec. Microsc.* 46, 1, 75 (1997).
313. Y. Chen, J. F. Gerald, J. S. Williams, S. Bulcock. Synthesis of BN NT at low temperatures using reactive ball milling. *Chem. Phys. Lett.* 299, 260 (1999).
314. Y. Chen, L. Chadderton, J. Fitz Gerald, and J. S. Williams. A solid state process for formation of BN NT. *Appl. Phys. Lett.* 74, 20, 2960 (1999).
315. D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, and H. Yusa. Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure. *Appl. Phys. Lett.* 69, 14, 2045 (1996).
316. W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato. Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction. *Appl. Phys. Lett.* 73, 21, 3085 (1998).
317. M. Terauchi, M. Tanaka, T. Matsumoto, Y. Saito. EELS study of the electronic structure of BN NT. *Electron Microsc.* 47, 319 (1998).
318. J. Cumings, A. Zettl. Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons. *Chem. Phys. Lett.*, 316, 211–216 (2000), [erratum: *Chem. Phys. Lett.* 318, 497 (2000)].
319. N. G. Chopra and A. Zettl. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall BN nanotube. *Solid State Commun.* 105, 5, 297 (1998).
320. (a) A. Rubio, J. Corkill, M. L. Cohen. Theory of graphitic boron-nitride nanotubes. *Phys. Rev. B*, 49, 7, 5081–5084 (1994). (б) И. В. Станкевич, Е. Г. Гальперн, Р. Сэто. О некоторых соотношениях между полными энергиями углеводородных молекул, кластеров углерода и их изоструктурными аналогами со связями В–N. *ЖФХ*, 77, 5, 860–865 (2003). (в) А. В. Осадчий, Е. Д. Образцова, С. В. Терехов, В. Ю. Юров. Моделирование плотности одноэлектронных состояний для одностенных нанотрубок из углерода и нитрида бора. *Письма в ЖЭТФ*, 77, 8, 479 (2003). (г) С. В. Лисенков, Г. А. Виноградов, Т. Ю. Астахова, Н. Г. Лебедев. Неспиральные ВN-нанотрубки типа «хакелит». *Письма в ЖЭТФ*, 81, 7, 431 (2004). (д) С. В. Лисенков, Г. А. Виноградов, Н. Г. Лебедев. Новый класс неуглеродных нанотрубок на основе элементов Al и P: структура и электронные свойства. *Письма в ЖЭТФ*, 81, 4, 222 (2004). (е) А. Н. Еняшин,

- Г. Зейферт, А. Л. Ивановский. Электронные, структурные и термические свойства «нанокабеля» из углеродной и BN нанотрубок. Письма в ЖЭТФ, 80, 9, 709 (2004).
321. (а) Д. В. Кирин, П. Н. Дьячков. Электронные свойства боразотных нанотрубок с атомами титана по данным метода линейных присоединенных цилиндрических волн. ДАН, 373, 3, 344–349 (2000). (б) А. Ю. Головачева, П. Н. Дьячков. Влияние собственных дефектов на электронное строение BN-нанотрубок. Письма в ЖЭТФ, 82, 11, 834 (2005).
322. А. С. Романов, Д. В. Макаев, П. Н. Дьячков. Влияние изоэлектронных примесей на электронное строение BN-нанотрубок. Письма в ЖЭТФ, т. 87. № 1, с. 56–60 (2008).
323. P. N. D'yachkov, D. V. Makaev. Electronic Structure of BN Nanotubes with Intrinsic Defects NB and BN and Isoelectronic Substitutional Impurities P_N , As_N , Sb_N , In_B , Ga_B , and Al_B . J. Phys. Chem. Solids., vol. 69, No. 12 (2008).
324. L. Z. Pei, Y. H. Tang, Y. W. Chen, et al. J. Appl. Phys., 99, 114306 (2006).
325. L. Z. Pei, Y. H. Tang, X. Q. Zhao, et al. J. Appl. Phys., 100, 046105 (2006).
326. E. Borowiak-Palen, M. H. Ruemmel, T. Gemming, et al., J. Appl. Phys., 97, 056102 (2005).
327. J. Zhou, J. Liu, R. Yang, et al. SiC-shell nanostructures fabricated by replicating ZnO nano-objects: a technique for producing hollow nanostructures of desired shape. Small 2, No. 11, 1344 (2006).
328. I. J. Wu, G. Y. Guo. Optical properties of SiC nanotubes: an *ab initio* study. Phys. Rev., B 76, 035343 (2007).
329. В. В. Покропивный, П. М. Силенко. Нанотрубки и нановолокна карбида кремния: синтез, стабильность, структура и классификация. Теорет. эксперим. химия, т. 42, № 1, с. 3 (2006).
330. M. Menon, E. Richter, A. Mavrandonakis, et al. Structure and stability of SiC nanotubes. Phys. Rev., B 69, 115322 (2004).
331. M. Zhao, Y. Xia, F. Li, et al. Phys. Rev., B 71, 085312 (2005).
332. A. Mavrandonakis, G. E. Froudakis, M. Schnell, et al. Nano Lett., 3, 1481 (2003).
333. Y. Miyamoto, B. D. Yu. Appl. Phys. Lett., 80, 586 (2002).
334. Э. В. Ларина, В. И. Чмырёв, В. М. Скориков, Д. В. Макаев, П. Н. Дьячков. Зонная структура нанотрубок на основе карбида кремния. Неорганические материалы, т. 44, № 8 (2008).
335. А. А. Лисенко, П. Н. Дьячков. Теоретические исследования комбинированных нанотрубок BN–SiC. Журнал неорганической химии, № 8 (2009).
336. А. С. Романов, А. А. Лисенко, П. М. Силенко, П. Н. Дьячков. Сегментированные нанотрубки SiC/BN. Письма в ЖЭТФ (2009).
337. R. Rurali, P. Godignon, J. Rebollo, et al. Appl. Phys. Lett., 82, 4298 (2003).

338. J. Hu, M. Ouyang, P. Yang, et al. *Nature*, 399, 48 (1999).
339. Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, S. G. Louie. Chiral tubules of hexagonal BC₂N. *Phys. Rev. B* 50, 7, 4976 (1994).
340. Y. K. Yap. Boron-Carbon Nitride Nanohybrids, In: *Encyclopedia of Nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v. 1, 383–394 (2004).
341. Д. В. Кирин. Методы линейных присоединенных цилиндрических волн и сильной связи в теории электронного строения нанотрубок. Дисс. уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Москва, ИОНХ РАН, 2001.
342. M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber. Energy gaps in «metallic» single-walled carbon nanotubes. *Science* 292, 702 (2001).
343. Y.-K. Kwon and D. Tomanek. Electronic and structural properties of multiwall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 58, 24, R16001 (1998).
344. S. Kazaoui, N. Minami, H. Yamawaki, K. Aoki, H. Kataura, and Y. Achiba. Pressure dependence of the optical absorption spectra of single-walled carbon nanotube films. *Phys. Rev. B*, 62, 1643 (2000).
345. A. Jensen, J. R. Hauptmann, J. Nygerd, J. Sadowski, and P. E. Lindelof. Hybrid devices from single wall carbon nanotubes epitaxially grown into a semiconductor heterostructure. *Nano Lett.* 4, 349 (2004).
346. (а) P. N. D'yachkov and D. V. Макаев. Electronic structure of embedded carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71, 081101(R) (2005). (б) П. Н. Дьячков, Д. В. Макаев. Метод линейных присоединенных цилиндрических волн для нанотрубок в кристаллической матрице. *ДАН*, 402, 6 (2005).
347. R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Electronic structure of double-layer graphene tubules. *J. Appl. Phys.*, 73, 494 (1993).
348. G. Chen, S. Bandow, E. R. Margine, C. Nisoli, A. N. Kolmogorov, Vincent H. Crespi, R. Gupta, G. U. Sumanasekera, S. Iijima, P. C. Ekland, Chemically Doped Double-Walled Carbon Nanotubes: Cylindrical Molecular Capacitors. *Phys. Rev. Lett.*, 90, 257403 (2003).
349. А. Н. Еняшин, Г. Сейферт, А. Л. Ивановский, Электронные, структурные и термические свойства «нанокабеля» из углеродной и BN нанотрубок. *Письма в ЖЭТФ*, 80, 709 (2004).
350. (а) Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus. Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment. *Chem. Phys. Lett.*, 398, 87 (2004). (б) J. H. Kim, M. Kataoka. Diameter-selective separation of double-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 93, 223107 (2008).
351. J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, E. P. Krinichnaya, A. V. Krestinin, R. O. Loutfy, A. P. Morawsky, V. E. Muradyan, E. D. Obraztsova, J. Sloan, S. V. Terekhov, D. N. Zakharov. Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method. *Carbon*, 39, 761 (2001).
352. T. Sugai, H. Yoshida, T. Shimada, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Bandow. New synthesis of high-quality double-walled carbon

- nanotubes by high-temperature pulsed arc discharge. *Nano Lett.*, 3, 769 (2003).
353. R. R. Bacsa, E. Flahaut, Ch. Laurent, A. Peigney, S. Aloni, P. Puech, W. S. Bacsa. Narrow diameter double-wall carbon nanotubes: synthesis, electron microscopy and inelastic light scattering. *New J. Phys.*, 5, 131 (2003).
354. S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima. Smallest limit of tube diameters for encasing of particular fullerenes determined by radial breathing mode Raman scattering. *Chem. Phys. Lett.*, 337, 48 (2001).
355. S. Bandow, K. Hirahara, T. Hiraoka, G. Chen, P. C. Eklund. Turning peapods into double-walled carbon nanotubes. *MRS Bull.*, 29, 260 (2004).
356. M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Nanotechnology: «Buckypaper» from coaxial nanotubes. *Nature (London)*, 433, 476 (2005).
357. W. C. Ren, F. Li, J. Chen, S. Bai, H. M. Cheng, Morphology, diameter distribution and Raman scattering measurements of double-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of methane. *Chem. Phys. Lett.*, 359, 196 (2002).
358. F. Li, S. G. Chou, W. Ren, J. A. Gardecki, A. K. Swan, B. B. Goldberg, M. S. Dresselhaus. Identification of the constituents of double-walled carbon nanotubes using Raman spectra taken with different laser-excitation energies. *J. Mater. Res.*, 18, 1251 (2003).
359. A. Hashimoto, K. Suenaga, K. Urita, T. Shimada, T. Sugai, S. Bandow, H. Shinohara, S. Iijima. Atomic correlation between adjacent graphene layers in double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 94, 045504 (2005).
360. T. Hertel, A. Hagen, V. Talalaev, K. Arnold, F. Hennrich, M. Kappes, S. Rosenthal, J. McBride. Spectroscopy of single- and double-wall carbon nanotubes in different environments. *Nano Lett.*, 5, 511 (2005).
361. Y. Yin, S. B. Cronin, A. G. Walsh, A. Stolyarov, M. Tinkham, A. N. Vamivakas, R. R. Bacsa, M. S. Unlu, B.B. Goldberg, A. Swan, W. Bacsa, Inelastic light scattering and light emission from single and double wall carbon nanotubes. *Proceedings of the Nanotechnology Conference and Trade Show, Anaheim, California* (2005).
362. Ph. Lambin, L. Philippe, J. C. Charlier, J. P. Michenaud, Electrical resistance of a carbon nanotube bundle. *Comput. Mater. Sci.*, 2, 350 (1994).
363. Y.-K. Kwon, D. Tomanek. Electronic and structural properties of multiwall carbon nanotubes. *Phys. Rev.*, B 58, R16001 (1998).
364. Y. Miyamoto, S. Saito, D. Tomanek. Electronic interwall interactions and charge redistribution in multiwall nanotubes. *Phys. Rev. B* 65, 041402(R) (2001).

365. S. Sanvito, Y.-K. Kwon, D. Tomanek, C. J. Lambert. Fractional quantum conductance in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84, 1974 (2000).
366. B. Sha, K. Cho. First-principles study of work functions of double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev.*, B 73, 081401(R) (2006).
367. D. Östling, D. Tomanek, A. Rosèn. Electronic structure of single-wall, multi-wall, and filled carbon nanotubes. *Phys. Rev.*, B 55, 13980 (1997).
368. P. N. D'yachkov, D. V. Makaev. Linear augmented cylindrical wave method for calculating the electronic structure of double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev.*, B 74, 155442 (2006).
369. Д. В. Макаев, П. Н. Дьячков. Зонная структура полупроводниковых двустенных углеродных нанотрубок. *Письма в ЖЭТФ*, 84, № 5–6, 397 (2006).
370. R. C. Tatar, S. Rabi. Electronic properties of graphite: A unified theoretical study. *Phys. Rev.*, B 25, 4126 (1982).
371. C. T. White, D. H. Robertson, J. W. Mintmire. Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules. *Phys. Rev.*, B 47, 5485 (1993).
372. P. N. D'yachkov, D. V. Makaev. Account of helical and rotational symmetries in the linear augmented cylindrical wave method for calculating the electronic structure of nanotubes: towards the *ab initio* determination of band structure of (100, 99) tubule. *Phys. Rev.*, B, v. 76, 195411–(1–15) (2007).
373. P. N. D'yachkov, D. V. Makaev. Description of band structures of armchair nanotubes using the symmetry-adapted linear augmented cylindrical wave method. *Phys. stat. sol. (b)*, 246, No. 1, 40 (2009).
374. D. V. Makaev, P. N. D'yachkov. Electronic Structure of Isolated, Embedded, and Double-Walled Nanotubes. *Inorganic Chemistry*, v. 53, No. 14, pp. 88–107, (2008).
375. Д. В. Макаев, П. Н. Дьячков. Метод линейных присоединенных цилиндрических волн для хиральных нанотрубок. *ДАН*, т. 419, № 1, с. 65–70 (2008).
376. Д. В. Макаев, П. Н. Дьячков. Зонная структура нанотрубок с конформацией кресло по данным метода цилиндрических волн при учете винтовой и вращательной симметрии. *ДАН*, т. 424, № 2, 210 (2009).
377. P. N. D'yachkov, D. Z. Kutlubaev, D.V. Makaev. Linear augmented cylindrical wave Green's-function method for electronic structure of nanotubes with substitutional impurities. *Phys. Rev.*, B 82, 035426 (2010).
378. A. V. Krashennnikov, F. Banhart. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams. *Nature Mater.*, 6, 723 (2007).
379. A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, Sumio Iijima. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature*, 430, 870 (2004).

380. Z. Osvath, G. Vertesy, L. Tapaszto, F. Weber, Z. E. Horvath, J. Gyulai, L. P. Biro. Scanning tunneling microscopy investigation of atomic-scale carbon nanotube defects produced by Ar^+ ion irradiation. *Mater. Science and Eng.*, C 26, 1194 (2006).
381. J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, Y. Ma, A. S. Foster, K. Nordlund, R. M. Nieminen. B and N ion implantation into carbon nanotubes: Insight from atomistic simulations. *Phys. Rev.*, B 71, 205408 (2005).
382. M. Berthe, S. Yoshida, Y. Ebine, K. Kanazawa, A. Okada, A. Taninaka, O. Takeuchi, N. Fukui, H. Shinohara, S. Suzuki, K. Sumitomo, Y. Kobayashi, B. Grandidier, D. Stievenard, H. Shigekawa. Reversible Defect Engineering of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Scanning Tunneling Microscopy. *Nano Lett.*, 7 (12), 3623 (2007).
383. M. Bockrath, W. Liang, D. Bozovic, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Tinkham, H. Park. Resonant Electron Scattering by Defects in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 291, 283 (2001).
384. J. A. Robinson, E. S. Snow, et al. *Nano Lett.*, 6, 1747 (2006).
385. M. C. Gordillo. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 216102 (2006).
386. L. Sun, F. Banhart, A. V. Krasheninnikov, et al., *Science*, 312, 1199 (2006).
387. M. K. Kostov, E. E. Santiso, A. M. George, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 136105 (2005).
388. L. Tapaszto, P. Nemes-Incze, Z. Osvath, M. C. Bein, Al. Darabont, L. P. Biro. Complex superstructure patterns near defect sites of carbon nanotubes and graphite. *Physica*, E 40, 2263 (2008).
389. A. Tolvanen, G. Buchs, P. Ruffieux, P. Groning, O. Groning, A. V. Krasheninnikov. Modifying the electronic structure of semiconducting single-walled carbon nanotubes by Ar^+ ion irradiation. *Phys. Rev. B* 79, 12.
390. I. O. Maciel, et al. *Nature Mater.*, 7, 878 (2008).
391. M. Freitag. Carbon nanotubes: Doped defects tracked down. *Nature Mater.*, 7, 840 (2008).
392. A. V. Krasheninnikov. Irradiation-induced phenomena in carbon nanotubes. In *Chemistry of Carbon Nanotubes*. Edited by V. A. Basiuk and E. V. Basiuk (2007).
393. A. M. Clogston. Impurity states in metals. *Phys. Rev.*, 125 (2), 439 (1962).
394. J. L. Beeby. The density of electrons in a perfect or imperfect lattice. *Proc. Roy. Soc.*, A 302, 113 (1967).
395. R. Zeller, P. H. Dederichs. *Phys. Rev. Lett.*, 42, 1713 (1979).
396. P. J. Baspenning, R. Zeller, A. Lodder, P. H. Dederichs. Self-consistent calculations with correct embedding for 3d, 4d, and some sp impurities in copper. *Phys. Rev.*, B 29, 703 (1984).
397. V. S. Stepanyuk, A. Szasz, A. A. Katsnelson, A. V. Kozlov, O. V. Farberovich. Application of LAPW and Green-function methods to calculation of electronic structure of crystal defects. *Z. Phys. B Condensed Mater* 81, 391 (1990).

398. P. H. Dederichs, S. Lounis, R. Zeller. The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green function method II. Impurities and clusters in the bulk and on surfaces. In *Computational Nanoscience: Do It Yourself!* J. Grotendorst, S. Blugel, D. Marx (Eds.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series, 31, 279–298 (2006).
399. O. V. Farberovich, A. Yaresko, K. Kikoin, V. Fleurov. Electronic structure of transition-metal impurities in semiconductors: Cu in GaP. *Phys. Rev.*, B 78, 085206 (2008).
400. J.-C. Charlier, T. W. Ebbesen, P. Lambin. Structural and electronic properties of pentagon-heptagon pair defects in carbon nanotubes. *Phys. Rev.*, B 53, 11108 (1996).
401. L. Chico, L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen. Quantum conductance of carbon nanotubes with defects. *Phys. Rev.*, B 54, 2600 (1996).
402. V. H. Crespi, M. L. Cohen, A. Rubio. In Situ Band Gap Engineering of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 79, 2093 (1997).
403. T. Kostyrko, M. Bartkowiak, G. D. Mahan. Localization in carbon nanotubes within a tight-binding model. *Phys. Rev.*, B 60, 10735 (1999).
404. T. Ando. Theory of Electronic States and Transport in Carbon Nanotubes. *J. Phys. Soc. Jap.*, 74, 777 (2005).
405. T. Nakanishi, T. Ando. Numerical Study of Impurity Scattering in Carbon Nanotubes. *J. Phys. Soc. Jap.*, 68, 561 (1999).
406. Ph. Lambin, A. Fonseca, J. P. Vigneron, J. B. Nagy, A. A. Lucas. Connecting carbon nanotubes with pentagon-heptagon pair defects. *Chem. Phys. Lett.*, 245, 85 (1995).
407. J. Korringa. *Physica*, 13, 392 (1947).
408. W. Kohn, N. Rostoker. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with application to metallic lithium. *Phys. Rev.*, 94, 1111 (1954).
409. М. Б. Виноградова, О. В. Руденко, А. П. Сухоруков. Теория волн. М.: Наука, 1990.
410. M. Di Ventra. *Electrical transport in nanoscale systems*. Cambridge, University Press, 2006.
411. В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1989.
412. С. А. Balanis. *Antenna theory: analysis and design*. 2-nd edition, New York, Wiley, 1997.
413. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1992.
414. Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М.: Физматлит, 2005.
415. O. M. Yevtushenko, G. Ya. Slepuyan, S. A. Maksimenko, A. Lakhtakia, D. A. Romanov. *Phys. Rev. Lett.*, 79, 1102–1105 (1997).
416. G. Ya. Slepuyan, S. A. Maksimenko, A. Lakhtakia, O. M. Yevtushenko, A. V. Gusakov. *Phys. Rev.*, B 57, 9485–9497 (1998).

417. G. Ya. Slepian, S. A. Maksimenko, A. Lakhtakia, O. M. Yevtushenko, A. V. Gusakov. Electrodynamics of carbon nanotubes: Dynamic conductivity, impedance boundary conditions, and surface wave propagation. *Phys. Rev.*, B 60, 17136–17149 (1999).
418. (a) S. A. Maksimenko, G. Ya. Slepian. Electrodynamical properties of carbon nanotubes, in «*Electromagnetic Fields in Unconventional Structures and Materials*». Ed. by O.N. Singh and A.Lakhtakia. John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 217–255 (2000). (б) С. А. Максименко, Г. Я. Слепян. Электродинамика углеродных нанотрубок. *Радиотехника и электроника*, 47, № 3, 261–280 (2002). (в) С. А. Максименко, Г. Я. Слепян. Электромагнитные свойства наноструктур. *Вестник фонда фундаментальных исследований*, № 4, 92–113 (2006).
419. S. Salahuddin, M. Lundstrom, S. Datta. *IEEE Trans. Electron Device*, 52, 8 (2005).
420. P. J. Burke. An RF circuit model for carbon nanotubes. *IEEE Trans on Nanotechnology*, 2, No. 1, 55 (2003).
421. P. J. Burke, S. Li, Z. Yu. Quantitative theory of nanowire and nanotube antenna performance. *IEEE Trans. Nanotechnology*, 5, 314–334 (2006).
422. C. Rutherglen, P. Burke. *Small*, 5, No. 8, 884–906 (2009).
423. M. J. Hagmann. *IEEE Trans. On Nanotechnology.*, 4, No. 2, 289 (2005).
424. A. Maaffucci, G. Miano, F. Villone. *IEEE Trans. on Advanced Packaging*, 31, No. 4, 692 (2008).
425. Л. А. Вайнштейн. *Электромагнитные волны*. М.: Радио и связь, 1988.
426. S. A. Maksimenko, G. Ya. Slepian. Nanoelectromagnetics of low-dimensional structures, in «*The Handbook of Nanotechnology: Nanometer Structure Theory, Modeling, and Simulation*». Ed. by A. Lakhtakia. SPIE Press, p. 145–206 (2004).
427. S. A. Maksimenko, G. Ya. Slepian, K. G. Batrakov, A. A. Khrushchinsky, P. P. Kuzhir, A. M. Nemilentsau, M. V. Shuba. Electromagnetic waves in carbon nanostructures, in: «*Carbon Nanotubes and Related Structures*». Ed. by V. Blank and B. Kulnitskiy. Research Signpost Publisher, p. 147–187 (2008).
428. G. Ya. Slepian, M. V. Shuba, S. A. Maksimenko, A. Lakhtakia, Theory of optical scattering by achiral carbon nanotubes and their potential as optical nanoantennas. *Phys. Rev.*, B 73, 195416 (2006).
429. G. W. Hanson. Fundamental transmitting properties of carbon nanotube antennas. *IEEE Trans. Anten. Propagat.*, 53, 3426 (2005).
430. M. V. Shuba, S. A. Maksimenko, A. Lakhtakia. Electromagnetic wave propagation in an almost circular bundle of closely packed metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev.*, B 76, 155407 (2007).
431. J. Hao, G. W. Hanson. *Phys. Rev.*, B 74, 035119 (2006).
432. M. V. Shuba, G. Ya. Slepian, S. A. Maksimenko, C. Thomsen, A. Lakhtakia. Theory of multiwall carbon nanotubes as waveguides

- and antennas in the infrared and the visible regimes. *Phys. Rev.*, B 79, 155403 (2009).
433. A. S. Ilyinsky, G. Ya. Slepyan, A. Ya. Slepyan. *Propagation, Scattering and Dissipation of Electromagnetic Waves*. Peter Peregrinus, London, 1993.
434. I. V. Bondarev, G. Ya. Slepyan, S. A. Maksimenko Spontaneous decay of excited atomic states near a carbon nanotube. *Phys. Rev. Lett.*, 89 (11), 115504 (2002).
435. A. M. Nemilentsau, G. Ya. Slepyan, S. A. Maksimenko. Thermal Radiation From Carbon Nanotube in Terahertz Range. *Phys. Rev. Lett.*, 99, 147403 (2007).
436. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Статистическая физика*. Ч. 1, М.: Наука, 1982.
437. M. Scully, M. Zubairy. *Quantum Optics*. Cambridge, University Press, United Kingdom, 1997, 630 p.
438. A. V. Kavokin, J. J. Boumberg, G. Malpuech, F. P. Laussy. *Microcavities*. Oxford, University Press, 2007.
439. E. M. Purcell. *Phys. Rev.*, 69, 681 (1946).
440. E. Yablonoich. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2059 (1987).
441. M. Laroche, R. Carminati, J.-J. Greffet, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 123903 (2006).
442. M. Florescu, K. Busch, J. P. Dowling. *Phys. Rev.*, B 75, 201101(R) (2007).
443. И. Р. Шеен. *Принципы нелинейной оптики*. М.: «Наука», 1984.
444. G. Ya. Slepyan, S. A. Maksimenko, V. P. Kalosha, J. Herrmann, E. E. B. Campbell, I. V. Hertel. *Phys. Rev.*, A 61, R777–R780 (1999).
445. G. Ya. Slepyan, S. A. Maksimenko, V. P. Kalosha, A. V. Gusakov, J. Herrmann. High-order harmonic generation by conduction electrons in carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. A*, v. 63, 053808 (2001).
446. C. Stanciu, R. Ehlich, V. Petrov, O. Steinkellner, J. Herrmann, I. V. Hertel, G. Ya. Slepyan, A. A. Khrutchinski, S. A. Maksimenko, F. Rotermund, E. E. B. Campbell, F. Rohmund. Experimental and theoretical study of third-order harmonic generation in carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 81 (21), 4064–4066 (2002).
447. G. Ya. Slepyan, A. A. Khrutchinski, A. M. Nemilentsau, S. A. Maksimenko, J. Herrmann. High-order optical harmonic generation on carbon nanotubes: quantum-mechanical approach. *Int. J. of Nanoscience*, v. 3, No. 3, 343–354 (2004).
448. S. A. Maksimenko, G. Ya. Slepyan. Nanoelectromagnetics of low-dimensional structures, in «The Handbook of Nanotechnology: Nanometer Structure Theory, Modeling, and Simulation». Ed. by A. Lakhtakia. SPIE Press, p. 145–206 (2004).
449. K. G. Batrakov, S. A. Maksimenko, P. P. Kuzhir, C. Thomsen. Carbon nanotube as a Cherenkov-type light emitter and free electron laser. *Phys. Rev.*, B, v. 79, 125408 (2009).

Оглавление

Предисловие	3
Часть 1. Строение и свойства нанотрубок	10
1.1. Аллотропические формы углерода.	10
1.1.1. Гибридизация	10
1.1.2. Алмаз	11
1.1.3. Графит.	12
1.1.4. Карбин.	13
1.1.5. Фуллерены.	13
1.1.6. Нанотрубки	16
1.2. Получение нанотрубок	24
1.2.1. Разрядно-дуговой метод	24
1.2.2. Метод химического осаждения из пара	26
1.2.3. Метод лазерной абляции	27
1.2.4. Нанотрубки из спирта	29
1.2.5. Диспергирование нанотрубок	29
1.2.6. Управляемый рост упорядоченных рядов углеродных нанотрубок	30
1.2.7. Длинные нити из нанотрубок	32
1.2.8. Самые тонкие нанотрубки	33
1.2.9. Кольца из нанотрубок	35
1.2.10. Заточка многослойных нанотрубок	36
1.3. Металлы и полупроводники.	37
1.3.1. Строение и электропроводность.	37
1.3.2. Минищели	43
1.3.3. Электронные уровни в коротких нанотрубках — квантовых точках	44
1.3.4. Квантовые провода	46
1.3.5. Большой электронный орбитальный момент.	49
1.3.6. Спин-орбитальное взаимодействие в нанотрубке	51
1.3.7. Перенос электронного спина.	56
1.3.8. Эффект Ааронова–Бома	58
1.3.9. Эффект Кондо и магнитные кластеры в нанотрубках.	60

1.3.10.	Индукцированная сверхпроводимость	63
1.3.11.	Собственная сверхпроводимость	63
1.3.12.	Теплопроводность	65
1.4.	Нанотрубки для электроники	65
1.4.1.	Диоды	66
1.4.1.1.	Выпрямление на изогнутой нанотрубке	66
1.4.1.2.	Y- и T-образное соединение нанотрубок	70
1.4.1.3.	Выпрямление на межмолекулярном переносе электронов	72
1.4.1.4.	Туннельный диод на легированной трубке.	74
1.4.2.	Транзисторы.	77
1.4.2.1.	Полевой транзистор	77
1.4.2.2.	Транзистор на кольцевой нанотрубке	79
1.4.2.3.	Модуляции потенциала в полевом транзисторе	80
1.4.2.4.	Канальный транзистор	82
1.4.2.5.	Одноэлектронный транзистор	83
1.4.2.6.	Транзистор на сверхпроводящем токе	86
1.4.2.7.	Квантовая емкость	90
1.4.2.8.	Метод конструктивного разрушения	94
1.4.2.9.	Плазменное травление	95
1.4.2.10.	Селективная адсорбция с упорядочением	97
1.4.2.11.	Транзистор с электрохимическим затвором	98
1.4.3.	Интерференция Фабри–Перо	100
1.4.4.	Химические сенсоры	102
1.4.4.1.	Сенсор на полевом транзисторе	102
1.4.4.2.	pH-сенсор на одной молекуле	104
1.4.5.	Электронные логические элементы на нанотрубках	107
1.4.5.1.	Простейшие логические схемы.	107
1.4.5.2.	Инвертор на нанотрубке	108
1.4.5.3.	Чипы с логическими элементами	112
1.4.6.	Светодиод.	123
1.4.7.	Память на нанотрубках	125
1.4.7.1.	Элемент на полевом транзисторе	125
1.4.7.2.	Высокоскоростная память	127
1.4.7.3.	Оптоэлектронный элемент	129

1.4.8.	Электролюминесценция нанотрубок	131
1.4.9.	Нанотрубки, распознающие видимый свет	133
1.4.10.	Интегральные схемы на гибкой подложке	135
1.4.11.	Нанотрубки в эмиссионных приборах	136
1.4.11.1.	Индикаторы и плоские экраны	136
1.4.11.2.	Выпрямитель	139
1.4.11.3.	Источник высокочастотного излучения	140
1.4.11.4.	Электронный пучок для микроскопа	141
1.4.11.5.	Эмиссионный ток, оптическое излучение и тепловыделение	142
1.4.11.6.	Рентгеновское излучение	143
1.4.11.7.	Ионизационный сенсор для газов	144
1.4.12.	Ограничители мощности излучения	146
1.4.13.	Нанотрубки, взрывающиеся от фотовспышки	147
1.5.	Механические и электромеханические эффекты	148
1.5.1.	Сверхпрочность	148
1.5.2.	Деформация под действием поля	150
1.5.3.	Влияние механической нагрузки на электрические свойства	151
1.5.4.	Настраиваемый электромеханический осциллятор	153
1.5.5.	Электрохимический преобразователь электрической энергии в механическую	155
1.5.6.	Наномеханические системы на многослойных нанотрубках	156
1.5.6.1.	Наноболты, наногайки, наноподшипники	157
1.5.6.2.	Нанореле	157
1.5.6.3.	Нанорезисторы	159
1.5.6.4.	Электромеханический нанотермометр	159
1.5.6.5.	Наноактуатор	160
1.5.6.6.	Наноосциллятор на телескопической структуре	161
1.5.6.7.	Наномотор	163
1.5.7.	Нановесы	164
1.5.8.	Нанопинцет	165
1.5.9.	Нанотрубки для атомных силовых микроскопов	166
1.5.10.	Наносенсор для потока жидкости	170

1.5.11. Радио на нанотрубке	171
1.5.12. Нановесы с атомным разрешением	175
1.6. Адсорбционные свойства	178
1.6.1. Хранение водорода	178
1.6.2. Наночастицы	180
1.6.3. В борьбе с ядами	181
1.7. Капиллярные эффекты	181
1.8. Нанотрубки для композитов	182
1.8.1. Механические и тепловые свойства	182
1.8.2. Композиты для твердотельных сенсоров	183
1.8.3. Промышленное производство композитов	185
1.9. Создание высокого давления внутри нанотрубки	186
1.10. Термометр для нанобъектов	187
1.11. Бумага из нанотрубок	189
1.11.1. Получение и структура	189
1.11.2. Необычный эффект Пуассона	191
1.12. Громкоговоритель на тонкой пленке из нанотрубок	193
1.13. Нанотрубки и биомолекулы	195
1.13.1. Супрамолекулярные комплексы ДНК с нанотрубками	195
1.13.2. Сортировка нанотрубок с помощью ДНК	197
1.13.3. Нанотрубки с ДНК-рекогницией	200
1.13.4. Транзистор на нанотрубке с кодирующей нитью ДНК	201
1.13.5. Сенсор на комплексе ДНК с нанотрубкой	204
1.13.6. Иммуно-нанотрубки	206
1.13.7. Доставка противоопухолевых препаратов	207
1.13.8. Распределение нанотрубок <i>in vivo</i>	208
1.13.9. Токсичность нанотрубок	210
Часть 2. Квантовая химия нанотрубок	211
2.1. Введение в метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)	211
2.1.1. Атомная теория Бора	211

2.1.2.	Электронный гамильтониан и электронное строение атомов и молекул	213
2.1.3.	Молекулярные и атомные орбитали	215
2.1.4.	Секулярное уравнение	217
2.1.5.	Атомный базис	218
2.2.	Химическая связь в простейших молекулах	219
2.2.1.	Орбитали двухатомных молекул	219
2.2.2.	π -Орбитали в ненасыщенных соединениях	222
2.3.	Трансляционная симметрия	227
2.3.1.	Симметрия полимеров	227
2.3.2.	Симметрия графитового слоя	230
2.4.	Метод ЛКАО для полимеров	232
2.4.1.	Цепочка из атомов водорода	232
2.4.2.	π -Уровни карбина	234
2.4.3.	π -Зоны нанотрубок (n, n)	236
2.4.4.	π -Зоны нанотрубок ($n, 0$)	240
2.4.5.	π -Зоны нанотрубок (n, m)	242
2.4.6.	π -Зоны нанотрубок с простыми аддендами	243
2.4.6.1.	Нанотрубки $F^-(n, n)$	243
2.4.6.2.	Нанотрубки $F^-(n, 0)$	246
2.5.	Метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) в теории нанотрубок	248
2.5.1.	Потенциал	249
2.5.1.1.	Цилиндрический маффин-тин-потенциал	249
2.5.1.2.	Кулоновское и обменное взаимодействие	252
2.5.2.	Вывод уравнений метода ЛПЦВ	252
2.5.2.1.	Решение уравнения Шрёдингера для межсферной области	252
2.5.2.2.	Решение уравнения Шрёдингера для области МТ-сфер	258
2.5.2.3.	Базисные функции	259
2.5.2.4.	Интегралы перекрывания	267
2.5.2.5.	Матричные элементы гамильтониана	271
2.5.2.6.	Парциальные заряды	276
2.5.3.	Практические аспекты метода	279

2.6. Применения метода ЛПЦВ.	281
2.6.1. Углеродные нанотрубки	281
2.6.1.1. σ - и π -Зоны нанотрубок	281
2.6.1.2. Энергии оптических переходов металлических нанотрубок	283
2.6.1.3. Энергии оптических переходов полупроводниковых нанотрубок.	287
2.6.1.4. Легирование азотом, бором, кислородом	291
2.6.2. Цилиндрические наностержни	299
2.6.2.1. Метод расчета	299
2.6.2.2. Одноатомные нанопровода	303
2.6.3. Гетероатомные аналоги углеродных нанотрубок . .	312
2.6.3.1. Боразотные нанотрубки.	312
2.6.3.2. Нанотрубки из BC_2N	341
2.6.3.3. Нанотрубки из GaAs	343
2.6.3.4. Нанотрубки из AlN	344
2.6.4. Нанотрубка в кристаллической матрице.	344
2.6.4.1. Метод расчета	345
2.6.4.2. Результаты расчета.	352
2.6.5. Двустенные нанотрубки	357
2.6.5.1. Метод расчета	359
2.6.5.2. Результаты расчета.	367
2.6.6. Одностенные хиральные нанотрубки	378
2.6.6.1. Метод расчета	378
2.6.6.2. Результаты расчета.	393
2.7. Метод функций Грина для точечных дефектов в нанотрубках	402
2.7.1. Определения и общие свойства функции Грина. . .	404
2.7.2. Одноэлектронная функция Грина для массива МТ-сфер	407
2.7.3. Структурная функция Грина для идеальной нанотрубки	408
2.7.4. Взаимосвязь между возмущенной и исходной системами.	413
2.7.5. Плотности состояний	415
2.7.6. Точечные примеси В и N в карбине и нанотрубках.	416

2.8. Электродинамика нанотрубок	423
2.8.1. Волновой импеданс и квант сопротивления	423
2.8.2. Углеродная нанотрубка как линия передачи электромагнитных волн	425
2.8.2.1. Кинетическая индуктивность	427
2.8.2.2. Электростатическая емкость	427
2.8.2.3. Квантовая емкость	428
2.8.2.4. Сверхвысокочастотные интерконнекторы на углеродных нанотрубках	428
2.8.3. Наноантенны и микрорезонаторы на углеродных нанотрубках	431
2.8.3.1. Дипольные антенны на одиночных нанотрубках	431
2.8.3.2. Многоэлементные антенны на углеродных нанотрубках	436
2.8.3.3. Углеродная нанотрубка как микрорезонатор	438
2.8.4. Углеродные нанотрубки и квантовая оптика	439
2.8.4.1. Эффект Парселла на нанотрубке	440
2.8.4.2. Тепловое излучение углеродных нанотрубок	443
2.8.5. Углеродные нанотрубки и нелинейная оптика	445
2.8.5.1. Генерация высших оптических гармоник	447
2.8.5.2. Генерация третьей гармоники	449
2.8.5.3. Генерация терагерцового электромагнитного излучения	450
Литература	453

Учебное электронное издание

Серия: «Нанотехнологии»

Дьячков Павел Николаевич

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТРУБОК

Редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Художник *Н. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *Л. В. Катуркина*

Подписано 17.05.12. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 30,5.

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>

Системные требования: процессор *Intel* с тактовой частотой от 1,3 ГГц и выше; операционная система *Microsoft Windows XP, Vista* или *Windows 7*; от 256 Мб оперативной памяти; от 260 Мб свободного пространства на жестком диске; разрешение экрана не ниже 1024×768; программа *Adobe Reader* не ниже X.