

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

**ШАСТУН ВІТАЛІЙ ВАЛЕРІЙОВИЧ**



УДК 539.2

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК З ДОМІШКАМИ N ТА Cr

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2014

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики функціональних матеріалів Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України, м. Київ.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Репецький Станіслав Петрович**,  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
професор кафедри фізики функціональних матеріалів

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор,  
**ТАТАРЕНКО Валентин Андрійович**,  
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,  
заступник директора, провідний науковий співробітник  
відділу теорії твердого тіла

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
**ЗАГИНАЙЧЕНКО Світлана Юріївна**,  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича  
НАН України,  
провідний науковий співробітник

Захист відбудеться «23» червня 2014 року о 14.00 годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 26.001.23 в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка за адресою: 03680, м. Київ, просп. Глушкова, 4, фізичний факультет, ауд. 500.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01033, м. Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.23  
кандидат фізико-математичних наук,  
доцент



О.П. Дмитренко

## **ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ**

**Актуальність теми.** Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) поєднують в собі властивості молекул і твердого тіла і можуть розглядатися як проміжний стан речовини. Зазначені особливості можуть бути покладені в основу ефективного прикладного використання нанотрубок в різних галузях науки і технології.

Після порівняно недавно відкритого явища спін-залежного транспорту стало актуальним дослідження спінової поляризації електронів. Велика увага останнім часом приділяється системам на основі вуглецю з домішками перехідних металів. Для з'ясування механізму спін-залежного транспорту інтенсивно розроблюються різні теоретичні моделі. Зокрема, в роботі [1] теоретично передбачено високий ступінь спінової поляризації електронів у вуглецевих нанотрубках з домішками перехідних металів, а в роботі [2] теоретично передбачено майже 100% спінову поляризацію електричного струму в кріслоподібних вуглецевих нанотрубках з домішками перехідних металів Cr, V. Одним із шляхів цілеспрямованої зміни властивостей вуглецевих нанотрубок з метою застосування їх в наноелектроніці та спіновій електроніці є внесення домішок інших елементів. Нееквівалентне розташування атомів вуглецю в примітивній комірниці може спричинити розщеплення енергетичних зон. Наявність домішок може приводити до пониження симетрії кристалічної решітки та зняття виродження в енергетичному спектрі електронів і появи додаткових енергетичних щілин, ширина яких залежить від типу домішок та їх концентрації. Однак вплив домішок на електронну структуру та пов'язані з нею властивості вуглецевих нанотрубок досліджено не достатньо.

У зв'язку з цим тема даної роботи, яка присвячена дослідженню електронної структури, спінового транспорту та магнітних характеристик ВНТ з домішками простих та перехідних елементів, а також встановленню взаємозв'язку між властивостями таких систем в зовнішньому магнітному полі та їх електронною структурою є досить актуальною.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Роботу виконано в рамках держбюджетних тем № 06БФ051-09 (№ держреєстрації 0106U006392) «Радіаційна модифікація структури та електронних властивостей функціональних матеріалів» і № ДР 11БФ051-01 (№ держреєстрації 0111U004954) «Створення методик, формулювання гіпотез, моделей, приготування зразків. Радіаційна модифікація наноструктур та їх композитів».

**Мета і задачі дослідження.** Метою даної дисертаційної роботи є з'ясування зв'язку між електронною структурою та магнітними і кінетичними характеристиками ВНТ з домішками різної природи.

Для досягнення поставленої мети сформульовані наступні завдання:

- Проаналізувати вплив домішок простих елементів, а саме домішки N, на електронний, фононний спектри та електропровідність ВНТ;
- Провести геометричну оптимізацію кристалічної структури ВНТ та визначити рівноважні значення параметра парних кореляцій в орієнтації магнітних моментів та параметра парних кореляцій в розташуванні домішки Cr та домішки N на вузлах кристалічної ґратки шляхом мінімізації вільної енергії;

- Дослідити концентраційну та температурну залежності електропровідності вуглецевих нанотрубок з домішкою азоту.
- Дослідити залежність електропровідності та спінового транспорту ВНТ від концентрації домішки Cr.

**Об'єкт дослідження** - ВНТ хіральності (3, 0) з домішками N та Cr.

**Предмет дослідження** - ефекти спінової поляризації та пов'язані з ними транспортні й магнітні властивості ВНТ з домішками перехідних металів.

**Методи дослідження.** У роботі використовувалися теорія багатократного розсіяння, що ґрунтується на методі функції Гріна, модель сильного зв'язку та методи чисельного моделювання. Вирішується основна задача дослідження – опис енергетичного спектру, спінового транспорту та магнітних властивостей ВНТ з сильними електронними кореляціями.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

1. В дисертаційній роботі на основі методу кластерного розкладу для функцій Гріна та термодинамічного потенціалу, вперше, з єдиних позицій, досліджено спіновий транспорт, намагнічуваність та просторову неоднорідність магнітної структури ВНТ з домішкою хрому.
2. Для розрахунку енергетичного спектру, вільної енергії та електропровідності ВНТ розвинено теорію багатократного розсіяння, що ґрунтується на методі функції Гріна. Електронні кореляції в кристалах описуються в самоузгодженій багатозонній моделі сильного зв'язку, яка включає самоузгоджений перерахунок хвильових функцій і атомних потенціалів з врахуванням перерозподілу електронної густини в результаті взаємодії між атомами. Модель включає далекосяжну кулонівську взаємодію електронів на різних вузлах кристалічної решітки. Враховано процеси розсіяння електронів на потенціалах іонних остовів різного сорту та коливаннях кристалічної решітки.
3. Вперше встановлено умови виникнення ефекту спінового транспорту у ВНТ з домішкою хрому, що знаходяться в зовнішньому магнітному полі. Показано, що величина спінової поляризації електронного струму, залежить від положення рівня Фермі по відношенню до кулонівської щільності в енергетичному спектрі електронів та від ширини цієї щільності.
4. Досліджено концентраційні залежності статичної електропровідності та параметра парних кореляцій в орієнтації магнітних моментів та параметра парних кореляцій в розташуванні домішок Cr на вузлах кристалічної ґратки.
5. Вперше досліджено природу спін-залежного транспорту в графені з домішкою хрому. Показано, що спін-залежний транспорт в графені зумовлений намагніченістю, що пов'язана з наявністю атомів хрому.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розвинений в роботі метод дозволяє розраховувати густину електронних та фононних станів, вільну енергію та транспортні властивості ВНТ з домішками.

Розуміння природи магнетизму та спінового транспорту в сильнокорельованих електронних системах може мати важливе практичне

застосування при розробці фізичних основ створення нових матеріалів для наноелектроніки та спінової електроніки.

**Особистий внесок здобувача.** Усі наукові результати, що виносяться на захист отримані здобувачем особисто. У роботах виконаних у співавторстві науковим керівником дисертант брав безпосередню участь у виборі предмету та методів дослідження, опрацюванні літературних джерел, постановці та вирішенні задач теоретичного і числового досліджень, в аналізі та інтерпретації одержаних результатів, в порівнянні їх з результатами аналогічних досліджень інших авторів, а також в узагальненні результатів у тому числі опублікованих разом із співавторами та в формулюванні висновків.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати викладені в дисертації було представлено та обговорено на:

- 21st Annual Student Conference «Week of Doctoral Students 2010» (Прага, 2010);
- «International Conference of Physics Students» (Будапешт, 2011);
- XI International Young Scientists Conference "Optics and High Technology Material Science SPO2011" (Київ, 2011),
- XII International Young Scientists Conference "Optics and High Technology Material Science SPO2012" (Київ, 2012)

**Публікації.** Основний зміст дисертації опубліковано в 5 статтях у наукових фахових виданнях, 4 тезах доповідей конференцій.

**Обсяг дисертації.** Дисертація викладена на 124 сторінках друкованого тексту і складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та переліку використаних джерел, що містить 115 посилань; містить 1 таблицю і 37 рисунків.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено мету, завдання, предмет і об'єкт дослідження, розкрито наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

В **першому розділі** зроблено огляд літературних джерел, які присвячені дослідженню фізичних властивостей багатостінних та одностінних нанотрубок (ОСНТ). З метою визначити місце даної роботи серед робіт в цій області розглянуто основні підходи до опису низьковимірних систем та проаналізовано межі їх застосування.

Проаналізовано вплив різних наближень на енергетичний спектр та електричні властивості ВНТ. Розглянуто також основні підходи до дослідження атомного і магнітного впорядкування у ВНТ з сильними електронними кореляціями.

В **другому розділі** викладено розвинутий в роботі метод розрахунку електронної структури, статичної та оптичної електропровідностей у ОСНТ з домішкою азоту, який базується на методі кластерного розкладу для одночастинкової функцій Гріна.

Гамільтоніан системи електронів і фононів неупорядкованого кристалу (сплаву, неупорядкованого напівпровідника) в представленні Ван'є має вигляд

[3]:

$$H = H_0 + H_1, \quad (1)$$

$$H_0 = H_{e0} + H_{f0} + \Phi_0, \quad H_1 = H_{ei} + H_{ee} + H_{ef} + H_{fi} + H_{ff} + H_m,$$

де  $H_{e0}$  – гамільтоніан підсистеми невзаємодіючих електронів,  $H_{f0}$  – гамільтоніан підсистеми невзаємодіючих фононів,  $\Phi_0$  – енергія електростатичної взаємодії іонів в положенні рівноваги,  $H_{ei}$  – гамільтоніан електрон-домішкової взаємодії,  $H_{ee}$  – гамільтоніан парної електрон-електронної взаємодії,  $H_{ef}$  – гамільтоніан електрон-фононної взаємодії,  $H_{fi}$  – гамільтоніан фонон-домішкової взаємодії,  $H_{ff}$  – гамільтоніан фонон-фононної взаємодії, та  $H_m$  – зєманівська добавка, яка виникає за рахунок взаємодії магнітного моменту електрону з зовнішнім магнітним полем.

Одержано систему рівнянь для запізнюючих функцій Гріна [3-5]:

$$G^{aa^+}(\varepsilon) = \left[ [G_0^{aa^+}(\varepsilon)]^{-1} - (w + \Sigma_{ef}(\varepsilon) + \Sigma_{ee}(\varepsilon)) \right]^{-1}, \quad (2)$$

$$G^{uu}(\varepsilon) = \left[ [G_0^{uu}(\varepsilon)]^{-1} - \left( \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \Delta M + \Delta \Phi + \Sigma_{fe}(\varepsilon) + \Sigma_{ff}(\varepsilon) \right) \right]^{-1},$$

Тут  $G_0^{aa^+}(\varepsilon)$ ,  $G_0^{uu}(\varepsilon)$  – функції Гріна нульового наближення (відповідно електронна функція Гріна та функції Гріна зміщення-зміщення для підсистеми фононів),  $\Sigma_{ef}$ ,  $\Sigma_{ee}$ ,  $\Sigma_{fe}$ ,  $\Sigma_{ff}$  – масові оператори, які описують електрон-електронну, електрон-фононну та фонон-фонону взаємодії,  $\Delta M$ ,  $\Delta \Phi$  – матриці дефекту мас та силових постійних, відповідно.

Одержано вирази для густини електронних станів та вільної енергії ОСНТ. Нехтуючи процесами розсіяння на кластерах з трьох і більше атомів, густину електронних станів в розрахунку на один атом можна подати у вигляді [3, 6]:

$$g_e(\varepsilon) = \frac{1}{v} \sum_{i,\gamma,\sigma,\lambda,m_{\lambda i}} P_{0i}^{\lambda m_{\lambda i}} g_{0i\gamma\sigma}^{\lambda m_{\lambda i}}(\varepsilon), \quad g_{0i\gamma\sigma}^{\lambda m_{\lambda i}}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \tilde{G} + \tilde{G} t_{0i}^{\lambda m_{\lambda i}} \tilde{G} + \sum_{\substack{(lj) \neq (0i) \\ \lambda', m_{\lambda' j}}} P_{lj0i}^{\lambda' m_{\lambda' j} / \lambda m_{\lambda i}} \times \right. \\ \left. \times \tilde{G} \left[ t_{lj}^{\lambda' m_{\lambda' j}} + T^{(2)\lambda m_{\lambda i} 0i, \lambda' m_{\lambda' j} lj} + T^{(2)\lambda' m_{\lambda' j} lj, \lambda m_{\lambda i} 0i} \right] \tilde{G} \right\}_{0i\gamma\sigma, 0i\gamma\sigma}, \quad (3)$$

$$T^{(2)\lambda m_{\lambda i} 0i, \lambda' m_{\lambda' j} lj} = \left[ I - t_{\lambda m_{\lambda i} 0i} \tilde{G} t_{\lambda' m_{\lambda' j} lj} \tilde{G} \right]^{-1} t_{\lambda m_{\lambda i} 0i} \tilde{G} t_{\lambda' m_{\lambda' j} lj} \left[ I + \tilde{G} t_{\lambda m_{\lambda i} 0i} \right],$$

де  $P_{0i}^{\lambda m_{\lambda i}}$  – ймовірність знайти в вузлі ( $in$ ) атом сорту  $\lambda$  з проекцією локалізованого магнітного моменту  $m_{\lambda i}$ ,  $g_{0i\gamma\sigma}^{\lambda m_{\lambda i}}(\varepsilon)$  – умовна парціальна густина електронних станів, де  $P_{lj0i}^{\lambda' m_{\lambda' j} / \lambda m_{\lambda i}}$  – умовна ймовірність знайти в вузлі ( $lj$ ) атом сорту  $\lambda'$  з проекцією локалізованого магнітного моменту  $m_{\lambda' j}$  при умові, що у вузлі ( $0i$ ) знаходиться атом сорту  $\lambda$  з проекцією локалізованого магнітного моменту  $m_{\lambda i}$ ;  $v$  – кількість підґраток в сплаві, що впорядковується,  $t_{\lambda m_{\lambda i} 0i}$  – оператор розсіяння електрона на одному вузлі,  $\tilde{G}$  – функція Гріна ефективного середовища, що описується когерентним потенціалом. У виразі (3) нехтується внеском процесів розсіяння на кластерах із трьох і більше атомів.

Вільна енергія  $F$  як функція об'єму системи  $V$ , температури  $T$ , кількості електронів  $N_e$ , параметрів міжатомних кореляцій і кореляцій в орієнтації

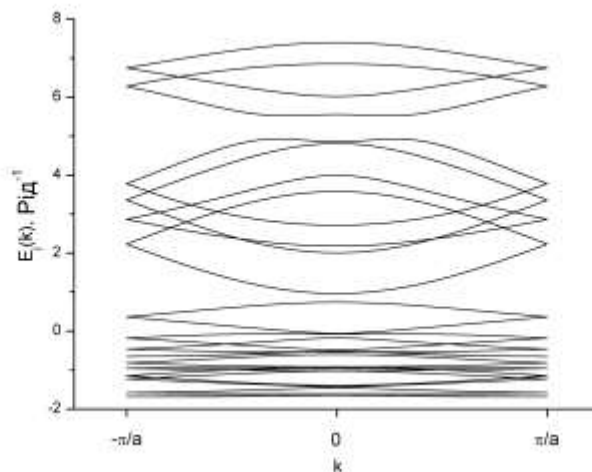
локалізованих магнітних моментів, пов'язана з термодинамічним потенціалом  $\Omega$  співвідношенням  $F = \Omega_c + \Omega_e + \Omega_f + \varepsilon_F < N_e >$ , є [4]

$$F = \Omega_c + \Omega_e + \Omega_f + \varepsilon_F < N_e > \quad (4)$$

Тут  $\Omega_c = \Phi - \Theta$  – конфігураційна складова термодинамічного потенціалу,  $\Omega_e$ ,  $\Omega_f$  – термодинамічні потенціали електронної і фононної підсистем відповідно,  $\varepsilon_F$  – енергія Фермі,  $\Theta = k_B T$ ,  $S_c$  – конфігураційна ентропія.

Представлено результати числового дослідження впливу домішки азоту на енергетичний спектр, статичну та оптичну електропровідність системи. Розрахунки проводились з врахуванням електрон-домішкрової, електрон-електронної та електрон-фононної взаємодій.

На рис. 1 приведено залежність енергії електрона від хвильового вектора для чистої ВНТ хіральності (3,0) на якому видно перекриття та розщеплення енергетичних зон, що зумовлено нееквівалентним положенням атомів вуглецю в примітивній комірці ВНТ.



**Рис. 1.** Залежність енергії електрона від хвильового вектора для чистої ВНТ хіральності (3,0).

**Ошибка! Ошибка внедренного объекта.**

**Рис. 2.** Густини електронних станів ВНТ з домішкою азоту для температури  $T=300\text{K}$ . Суцільна крива - 5 ат. % N, штрихованих станів ВНТ з домішкою азоту, що розрахована за формулою (3). В розрахунках вважалось, що атоми азоту повністю розупорядковано заміщують атоми вуглецю на вузлах решітки. В цьому випадку  $P_{ij} = P_{ji} \lambda_{ij} c$ ,  $c$  - концентрація атомів азоту.

Як видно з рис. 2, зі збільшенням концентрації азоту збільшується густина електронних станів в області домішкливої зони та розширюються піки кривої енергетичної залежності густини станів, що зумовлені перекриттям енергетичних зон.

На рис. 3. показано залежність статичної електропровідності ВНТ хіральності (3,0) від концентрації домішки азоту, що розрахована для температури 300K.

**Ошибка! Ошибка внедренного объекта.**

**Рис. 3.** Залежність статичної електропровідності ВНТ хіральності (3,0) від концентрації домішки азоту для температури 300К.  
Для порівняння приведемо експериментальне значення електропровідності графіту, що дорівнює

$$\sigma_{\text{графіт}} \approx 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$$

На рис. 4. а) наведено залежність густини електронних станів на рівні Фермі ВНТ та б) уявної частини масового оператора функції Гріна електронної підсистеми ВНТ від концентрації домішки азоту.

**Ошибка! Ошибка внедренного объекта. Ошибка! Ошибка внедренного объекта.**

**Рис. 4.** а) залежність густини електронних станів на рівні Фермі ВНТ від концентрації домішки азоту, б) залежність уявної частини масового оператора функції Гріна електронної підсистеми ВНТ від концентрації домішки азоту. Температура  $T=300\text{K}$ .

Як видно з рис.3 , зі збільшенням концентрації азоту електропровідність ВНТ зменшується. Для з'ясування природи концентраційної залежності електропровідності скористаємося виразом для електропровідності в однозонному наближенні когерентного потенціалу у граничному випадку слабого розсіяння:

$$\sigma = \frac{4\pi e^2 \hbar^{-1}}{3} \frac{v(\epsilon_F)}{\Omega_1} \tau(\epsilon_F) N(\epsilon_F)$$

де  $N(\epsilon_F) = \frac{1}{\Omega_1} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_F)$ ;  $v(\epsilon_F)$  - швидкість електрона з енергією, що дорівнює рівню Фермі;  $\Omega_1$  - об'єм на один атом. Час релаксації електронних станів  $\tau(\epsilon_F)$  визначається співвідношенням:  $\tau(\epsilon_F) = \frac{\hbar}{2\text{Im}\Sigma(\epsilon_F)}$ . Оскільки зі збільшенням концентрації азоту, як видно з рис. 4, густина електронних станів на рівні Фермі збільшується, то зменшення електропровідності пояснюється більш різким зменшенням часу релаксації електронів зі збільшенням концентрації азоту.

На рис.5. показано залежність оптичної провідності ВНТ хіральності (3,0) від концентрації домішки азоту, що розрахована за формулою для температури 300К.

**Ошибка! Ошибка внедренного объекта.**



**Рис. 5.** Залежність оптичної провідності для ВНТ з домішкою азоту для температури  $T=300\text{K}$ . Суцільна крива - 5 ат. % N, штрихова – 20 ат. % N.

З рис.5. видно, що піки на кривій енергетичної залежності оптичної провідності відповідають пікам на кривій енергетичної залежності густини електронних станів і пов'язані з перекриттям енергетичних зон, що зумовлене нееквівалентним положенням атомів вуглецю в примітивній комірниці вуглецевої нанотрубки. Збільшення концентрації домішки азоту приводить розширення піків оптичної провідності.

В третьому розділі досліджено вплив сильних електронних кореляцій на електронну структуру і властивості ОСНТ з домішкою Cr. Для цього враховано неоднорідний розподіл електронної густини. У виразі для масового оператора електрон-електронної взаємодії  $\Sigma_{ee}(\epsilon)$  число електронів  $Z_{ni\gamma s}^{\lambda m \lambda i}$  в стані  $(ni\gamma s)$ , тобто число електронів на атом у вузлі  $(ni)$  і енергетичній зоні  $\gamma$  для певної проєкції





В роботі розраховано діагональний елемент тензора статичної провідності  $\sigma$  для напрямку вздовж вісі ВНТ для двох концентрацій домішки Cr у відсутності зовнішнього магнітного поля. Для 2 атомів Cr на примітивну комірку провідність , а для 5 атомів Cr на примітивну комірку — .

В четвертому розділі досліджено спіновий транспорт в сплавах перехідних металів.

Виходячи з формули Кубо, вираз для спінових компонент ( $s = \pm 1/2$ ) тензора статичної електропровідності сплаву можна представити вигляді:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} = & \frac{e^2 \hbar}{4\pi V_1} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_1 \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_1} \sum_{s,s'=\pm,-} (2\delta_{ss'} - 1) \sum_{\sigma',i} \{ [v_{\beta} \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_{\alpha}, \varepsilon_1^{s'})] + \right. \\ & + \sum_{\lambda, m_{\beta i}} P_{0i}^{\lambda, m_{\beta i}} \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_{\beta}, \varepsilon_1^s) t_{0i}^{\lambda m_{\beta i}}(\varepsilon_1^s) \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_{\alpha}, \varepsilon_1^{s'}) t_{0i}^{\lambda m_{\beta i}}(\varepsilon_1^{s'}) + \\ & + \sum_{\lambda, m_{\beta i}} P_{0i}^{\lambda, m_{\beta i}} \sum_{\substack{lj \neq 0i, \\ \lambda', m_{\beta j}}} P_{lj 0i}^{\lambda', m_{\beta j} / \lambda m_{\beta i}} \left[ [\tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_{\beta}, \varepsilon_1^s) v_{\alpha} \tilde{G}(\varepsilon_1^{s'})] \times \right. \\ & \times T^{(2)\lambda m_{\beta i} 0i, \lambda' m_{\beta j}}(\varepsilon_1^{s'}) + [\tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_{\beta}, \varepsilon_1^s) v_{\alpha} \tilde{G}(\varepsilon_1^{s'})] T^{(2)\lambda' m_{\beta j}, \lambda m_{\beta i} 0i}(\varepsilon_1^{s'}) + \\ & + [\tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_{\alpha}, \varepsilon_1^s) v_{\beta} \tilde{G}(\varepsilon_1^{s'})] T^{(2)\lambda m_{\beta i} 0i, \lambda' m_{\beta j}}(\varepsilon_1^s) + \\ & + [\tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_{\alpha}, \varepsilon_1^s) v_{\beta} \tilde{G}(\varepsilon_1^{s'})] T^{(2)\lambda' m_{\beta j}, \lambda m_{\beta i} 0i}(\varepsilon_1^s) + \\ & + \tilde{K}(\varepsilon_1^{s'}, v_{\beta}, \varepsilon_1^{s'}) \left[ t_{lj}^{\lambda' m_{\beta j}}(\varepsilon_1^s) \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_{\alpha}, \varepsilon_1^{s'}) t_{0i}^{\lambda m_{\beta i}}(\varepsilon_1^{s'}) + \right. \\ & + t_{lj}^{\lambda' m_{\beta j}}(\varepsilon_1^s) \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_{\alpha}, \varepsilon_1^{s'}) T^{(2)\lambda m_{\beta i} 0i, \lambda' m_{\beta j}}(\varepsilon_1^{s'}) + \\ & + T^{(2)\lambda' m_{\beta j}, \lambda m_{\beta i} 0i}(\varepsilon_1^s) \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_{\alpha}, \varepsilon_1^{s'}) t_{0i}^{\lambda m_{\beta i}}(\varepsilon_1^{s'}) + \\ & + T^{(2)\lambda' m_{\beta j}, \lambda m_{\beta i} 0i}(\varepsilon_1^s) \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_{\alpha}, \varepsilon_1^{s'}) T^{(2)\lambda m_{\beta i} 0i, \lambda' m_{\beta j}}(\varepsilon_1^{s'}) + \\ & \left. \left. + T^{(2)\lambda' m_{\beta j}, \lambda m_{\beta i} 0i}(\varepsilon_1^s) \tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_{\alpha}, \varepsilon_1^{s'}) T^{(2)\lambda' m_{\beta j}, \lambda m_{\beta i} 0i}(\varepsilon_1^{s'}) \right] \right\}^{0i \gamma \sigma, 0i \gamma \sigma} \end{aligned} \quad (5)$$

У виразі (5)  $\tilde{K}(\varepsilon_1^s, v_{\alpha}, \varepsilon_1^{s'}) = \tilde{G}^{aa^+}(\varepsilon_1^s) v_{\alpha} \tilde{G}^{aa^+}(\varepsilon_1^{s'})$ ;  $\tilde{G}^{aa^+}(\varepsilon_1^+) = \tilde{G}_r^{aa^+}(\varepsilon_1)$ ,  $\tilde{G}^{aa^+}(\varepsilon_1^-) = (\tilde{G}_r^{aa^+})^*(\varepsilon_1)$ ,  $\tilde{G}_r^{aa^+}(\varepsilon_1)$  - запізнююча одночастинкова функція Гріна;  $V_1$  - об'єм примітивної комірки одновимірного кристала (довжина примітивної комірки ВНТ),  $e$  - заряд електрона,  $\hbar$  - постійна Планка. Перша складова під знаком фігурної дужки в правій в правій частині виразу (5) описує внесок електропровідності в наближенні когерентного потенціалу. Інші складові описують внесок в електропровідність процесів розсіяння електронів на кластерах, що складаються з двох атомів. У виразі (5) нехтується складовою двохчастинкової функції Гріна, що виражається через вершинну частину діаграми для масового оператора електрон-електронної взаємодії, оскільки, як показують числові розрахунки, внесок цієї складової не перевищує декількох процентів.

Формули для густини електронних станів (3) і електропровідності (5) дають можливість дослідити кінетичні властивості сильнокорельованих систем в залежності від орієнтації спіна носіїв заряду, тобто спіновий транспорт, та пов'язати його особливості з будовою енергетичного спектра електронів в таких матеріалах.

На рис. 7. зображено парціальну  $g_{e\sigma}(\varepsilon)$  та повну  $g_e(\varepsilon)$  густини електронних станів з 5 атомами Cr на примітивну комірку у зовнішньому магнітному полі.

Магнітне поле зорієнтовано вздовж вісі трубки. На рис. 7. зображено частину енергетичного спектру, що близька до положення рівня Фермі.

**Ошибка! Ошибка внедренного объекта.Ошибка! Ошибка внедренного объекта.**

**Рис. 7.** Густини електронних станів ВНТ з домішкою Cr з 5 атомами Cr на примітивну комірку при зовнішньому магнітному полі а)  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Oz}$ , б)  $\mathbf{H} \perp \mathbf{Oz}$ .

Як видно з рис. 7, наявність магнітного поля приводить до відкриття квазіщільни в енергетичному спектрі в станах електронів з проекцією спіна  $\sigma = -1/2$ . Як показано в дисертаційній роботі, ширина квазіщільни зростає зі збільшення концентрації хрому.

Результати, представлені на рис. 7., якісно узгоджуються з результатами, одержаними іншим методом в роботі [2], які теоретично вивчали вплив ланцюжків Cr, адсорбованих на поверхні, на енергетичний спектр ВНТ.


Значення локалізованого магнітного моменту атома Cr у ВНТ з 2 атомами Cr на примітивну комірку дорівнює  $1,58\mu_B$ , а наведеного локалізованого магнітного моменту атома C -  $0,01\mu_B$ . Значення локалізованого магнітного моменту атома Cr у ВНТ з 5 атомами Cr на примітивну комірку дорівнює  $2,24\mu_B$ , а наведеного локалізованого магнітного моменту атома C -  $0,02\mu_B$ . Параметр парних кореляцій в орієнтації локалізованих магнітних моментів на вузлах решітки  $\varepsilon^m = \varepsilon_{ij\alpha}^{\vec{k}_j, \vec{k}_i}$  для першої координаційної сфери у відсутності магнітного поля становить  $\varepsilon^m = 0,23$ . Значення  $\varepsilon^m$  для другої та третьої координаційних сфер близькі до нуля. Додатне значення  $\varepsilon^m$  для першої координаційної сфери вказує на те, що наведений локалізований магнітний момент атома вуглецю зорієнтований в ту ж сторону, що й магнітний момент найближчого атома Cr.

На рис. 8. а) точками зображено залежність вільної енергії  $F$  (4) ВНТ з 5 атомами Cr на примітивну комірку від параметра парних кореляцій в розташуванні домішок Cr на вузлах решітки  $\varepsilon^{BB} = \varepsilon_{i\alpha}^{BE}$  для першої координаційної сфери (показано залежність  $F(\varepsilon^{BB})$  в області мінімуму). На рис. 8. б) точками зображено залежність вільної енергії  $F$  (4) ВНТ з 5 атомами Cr на примітивну комірку від параметра парних кореляцій в орієнтації локалізованих магнітних моментів на вузлах решітки на вузлах решітки  $\varepsilon^m = \varepsilon_{ij\alpha}^{\vec{k}_j, \vec{k}_i}$  для першої координаційної сфери.

**Ошибка! Ошибка внедренного объекта.Ошибка! Ошибка внедренного объекта.**

**Рис. 8.** Залежність вільної енергії  $F$  ВНТ а) від параметра парних кореляцій в розташуванні домішок Cr  $\varepsilon^{BB}$ ; б) від параметра парних кореляцій в орієнтації локалізованих магнітних моментів на вузлах решітки  $\varepsilon^m$ .

Представлені результати розрахунку парціальних складових статичної провідності  $\sigma_s$  (5) для двох значень проекцій спіна  $S$  на напрямок зовнішнього магнітного поля.

На рис. 9. показано залежність спінової поляризації електричного струму  ВНТ хіральності (3,0) з 5 атомами Cr на примітивну комірку від величини зовнішнього магнітного поля  $H$ , що розрахована за формулою (5) для температури 300К.

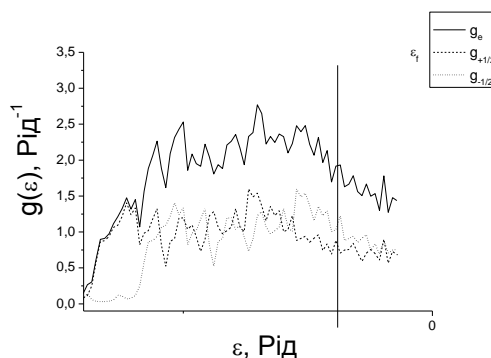
**Ошибка! Ошибка внедренного объекта.**

**Рис. 9.** Залежність спінової поляризації електричного струму  $\Delta\sigma/\sigma$  ВНТ хіральності (3,0) від величини зовнішнього магнітного поля  $H$ .

Результати, представлені на рис. 9, якісно узгоджуються з експериментом, описаним в роботі [7], в котрій досліджувався опір багатостінної нанотрубки, закріпленої між двома феромагнітними контактами.

Шляхом мінімізації вільної енергії (4) в роботі виконано геометричну оптимізацію кристалічної структури графену з домішкою Cr. Встановлено, що атоми Cr випадково розташовані на поверхні графену напроти центру шестикутників, у вершинах яких розташовані атоми вуглецю. Графен з домішкою Cr має структуру двовимірного кристалу. Атоми в примітивній комірці займають 3 нееквівалентних положення. Відстань між атомами вуглецю складає 0,142 нм. Відстань між атомами вуглецю та Cr складає 0,22 нм.

На рис. 10 зображено парціальну  $g_{e\sigma}(\varepsilon)$  та повну  $g_e(\varepsilon)$  густини електронних станів (3) графену з концентрацією атомів хрому  $c^{Cr} = 70\%$  при зовнішньому магнітному полі  $H = 100 \text{ А/м}$ . Магнітне поле зорієнтовано в площині графену. Зображено частину енергетичного спектру, що близька до положення рівня Фермі.



**Рис. 10** Густини електронних станів графену з концентрацією атомів хрому  $c^{Cr} = 70\%$  при зовнішньому магнітному полі  $H = 100 \text{ А/м}$ ,  $c^{Cr}$  - відносна доля зайнятих атомами Cr можливих положень на поверхні.

Як видно з рис. 10, наявність магнітного поля приводить до відкриття квазі-щілини в енергетичному спектрі в станах електронів з проекцією спіна  $\sigma = -1/2$ . Як показано в дисертаційній роботі, ширина квазіщілини зростає зі збільшення концентрації хрому.

На рис. 11 показано залежність спінової поляризації електричного струму  $\Delta\sigma/\sigma$  графену від величини зовнішнього магнітного поля  $H$ , що розрахована за формулою (5) для температури 300К.

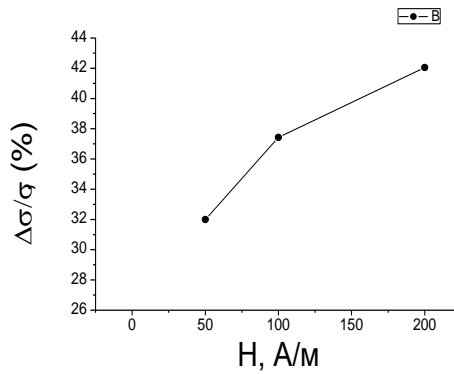


Рис. 11 Залежність спінової поляризації електричного струму  $\Delta\sigma/\sigma$  графену від величини зовнішнього магнітного поля  $H$ .

Як видно з рис.11, величина спінової поляризації електричного струму у графені зростає із збільшенням напруженості зовнішнього магнітного поля.

Порівняння енергетичного спектру та зазначених властивостей графену та вуглецевої нанотрубки вказує на те, що вони є спорідненими системами.

### ВИСНОВКИ

1. На основі моделі сильного зв'язку розвинено метод розрахунку енергетичного спектру і властивостей низьковимірних систем з домішками
2. На основі мінімуму вільної енергії виконано геометричну оптимізацію кристалічної структури вуглецевої нанотрубки з домішкою азоту та з домішкою хрому. Встановлено, що атоми азоту заміщують атоми вуглецю і хаотично розташовані у вузлах решітки. Атоми хрому хаотично розташовані на поверхні вуглецевої нанотрубки напроти центрів шестикутників, у вершинах яких знаходяться атоми вуглецю.
3. Досліджено вплив домішки азоту на розщеплення енергетичних зон електронів і фононів, що зумовлене нееквівалентним положенням атомів вуглецю в примітивній комірці вуглецевої нанотрубки.
4. Досліджено концентраційну та температурну залежності електропровідності вуглецевих нанотрубок з домішкою азоту. Оскільки зі збільшенням концентрації азоту, як видно з результатів розрахунку, густина електронних станів на рівні Фермі збільшується, то зменшення електропровідності пояснюється більш різким зменшенням часу релаксації електронів зі збільшенням концентрації азоту.
5. З'ясовано природу спін-залежного транспорту у вуглецевих нанотрубках з домішкою хрому. Встановлено, що спін-залежний транспорт визначається різницею парціальних густин станів та часів релаксації станів електрона з різними орієнтаціями спіна відносно зовнішнього магнітного поля, яка зумовлена виникненням намагніченості ВНТ. Встановлено, що величина спінової поляризації електронного транспорту зростає при збільшенні концентрації домішки хрому та збільшенні величини зовнішнього магнітного поля.
6. З'ясовано природу спін-залежного транспорту в графені з домішкою хрому. Показано, що явище спін-залежного електронного транспорту в графені виникає

внаслідок намагніченості, яка зумовлена наявністю атомів хрому. Встановлено, що величина спінової поляризації електричного струму в графені зростає зі збільшенням напруженості зовнішнього магнітного поля.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Статті у наукових фахових виданнях*

1. Енергетичний спектр електронів і фоннів та електропровідність вуглецевих нанотрубок з домішкою азоту / С.П.Репецький, І. Г. Вишивана, В.В. Шастун, А. Ф. Мельник, // Металофізика та новітні технології, 2011. – Т. 33. - №4. – С. 425-445.
2. Оптична провідність вуглецевих нанотрурок з домішкою азоту / С. П.Репецький, І. Г. Вишивана, В. В. Шастун, Д. К. Чешківський // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 2010. – Т. 8. – вип. 3. – С.603-618.
3. Репецький С. П. Електронна структура та спін-залежний транспорт у вуглецевих нанотрубах з домішкою хрому / С. П. Репецький, І. Г. Вишивана, В. В. Шастун // Металофізика та новітні технології, 2012. - Т. 34, № 3. – С. 283-299.
4. Self-consistent model of strong coupling theory of electron correlations in disordered crystals / S.P. Repetsky, O.V. Tretyak, I.G. Vyshivanaya, V. V. Shastun // Uspehi Fiziki Metallov, 2012. – Т. 13. – № 2. – С. 189-223.
5. Енергетичний спектр та електропровідність графену з домішкою хрому/ С.П. Репецький, І. Г. Вишивана, Д. К. Чешківський, В. В. Шастун // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2013. – Т. 11. – Вип. 1. – С. 23-32.

### *Тези наукових доповідей*

1. 21st Annual Student Conference «Week of Doctoral Students 2010» (Прага, 2011), – 2011. – С.293.
2. Shastun V. Electronic structure and optical conductivity of carbon nanotubes with nitrogen impurities / V. Shustun // International Conference of Physics Students, 11-18 August, 2011. – Budapest. – С.71.
3. Repetsky S.P. Electron structure and spin-dependent transport in carbon nanotubes with chromium impurity / S.P. Repetsky, // XI International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science – SPO. – 2011. – С.133.
4. Repetsky S.P. Spin polarization of the electric current in carbon nanotubes with chromium/ S.P. Repetsky, O.V. Tretyak, I.G. Vyshivana, V.V. Shastun // XII International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science – SPO, 25-28 October, 2012. – Kyiv, Ukraine. – С.104.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Yang C.-K., Magnetism of Transition-Metal/Carbon-Nanotube Hybrid Structures / C.-K. Yang, J. Zhao, J. P. Lu // Physical Review. Letters, 2003. – Т. 90. – P. 257203-257206.

2. Durgun E., Spin-dependent electronic structure of transition-metal atomic chains adsorbed on single-wall carbon nanotubes and / E. Durgun, S. Ciraci, // Phys. Rev. B, 2006. – Т. 74. – Р. 125404 – 125407.
3. Repetsky S. P. Thermodynamic Potential of a System of Electrons and Phonons in a Disordered Alloy / S. P. Repetsky, T. D. Shatnii // Theoretical and Mathematical Physics, 2002. - Т. 131. - № 3. - Р. 832–851.
4. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, and I. E. Dzyaloshinski., Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics. (Translated from the Russian and edited by Richard A. Silverman. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1963. xvi + 352 pp.).
5. D.N. Zubarev, Nonequilibrium statistical thermodynamics (Translated from Russian by P.J. Shepherd. Edited by P. Gray and P.J. Shepherd. Published 1974 by Consultants Bureau in New York).
6. Репецкий С.П., Электропроводность магнитоупорядочивающихся кристаллов / С.П. Репецкий, И.Г. Вышиваная // Металлофиз. новейшие технол, 2007. – Т. 29, № 5. – С. 587-610.
7. Alphenaar B. W., Spin Transport in Carbon Nanotubes / B. W. Alphenaar, K. Tsukagoshi, M. Wagner // Journal of Applied Physics. . – 2001. – Т. 89. – Р. 6863 – 6867.

### АНОТАЦІЯ

Шастун В.В. Енергетичний спектр та електричні властивості вуглецевих нанотрубок з домішками N та Cr. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2012.

Дисертаційна робота присвячена створенню методу розрахунку енергетичного спектру та електричних властивостей низьковимірних систем з домішками.

На основі моделі сильного зв'язку досліджено електронну структуру, вільну енергію та спін-залежний транспорт вуглецевих нанотрубок з домішками атомів N та Cr.

На основі мінімуму вільної енергії виконано геометричну оптимізацію кристалічної структури вуглецевої нанотрубки з домішкою азоту та з домішкою хрому. Встановлено, що атоми азоту заміщують атоми вуглецю і хаотично розташовані у вузлах решітки. Атоми хрому хаотично розташовані на поверхні вуглецевої нанотрубки напроти центрів шестикутників, у вершинах яких знаходяться атоми вуглецю.

З'ясовано природу спін-залежного транспорту у вуглецевих нанотрубках та графені з домішкою хрому. Встановлено, що спін-залежний транспорт визначається різницею парціальних густин станів для різних орієнтацій спіна відносно зовнішнього магнітного поля на рівні Фермі та часом релаксації електронних станів. Величина спінової поляризації електронного транспорту зростає при збільшенні концентрації домішки хрому та збільшенні величини зовнішнього магнітного поля.

*Ключові слова:* електронна структура, спін-залежний транспорт, локалізовані магнітні моменти, функції Гріна, графен.

### АННОТАЦИЯ

Шастун В.В. Энергетический спектр и электрические свойства углеродных нанотрубок с примесями N и Cr. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела, Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2012.

Диссертационная работа посвящена созданию метода расчета энергетического спектра и электрических свойств низкоразмерных систем с примесями.

Развит метод описания электронных корреляций в неупорядоченных кристаллах, который основывается на гамильтониане многочастичной системы и диаграммной технике для расчета функций Грина. Электронные состояния системы описаны в рамках самосогласованной многозонной модели сильной связи.

Исследовано влияние примеси азота на расщепление энергетических зон электронов и фононов, обусловленное неэквивалентным положением атомов углерода в примитивной ячейке углеродной нанотрубки. Учтены процессы рассеяния электронов на потенциалах ионных остовов разного сорта и колебаниях кристаллической решетки. Предложен последовательный метод учета дальнедействующего кулоновского взаимодействия электронов на различных узлах решетки. Получено кластерное разложение для плотности состояний, свободной энергии и электропроводности неупорядоченной системы. Показано, что вклады процессов рассеяния элементарных возбуждений на кластерах уменьшается с увеличением числа узлов в кластере по некоторому малому параметру. Точность расчета определяется точностью перенормировки вершинных частей массовых операторов электрон-электронной и электрон-фононного взаимодействий, и малым параметром кластерного разложения.

Исследовано электронную структуру, свободную энергию и спин-зависимый транспорт углеродных нанотрубок с примесями атомов N и Cr.

На основе минимума свободной энергии выполнено геометрическую оптимизацию кристаллической структуры углеродной нанотрубки с примесью азота и с примесью хрома. Установлено, что атомы азота замещают атомы углерода и хаотично расположены в узлах решетки. Атомы хрома хаотично расположены на поверхности углеродной нанотрубки напротив центров шестиугольников, в вершинах которых находятся атомы углерода.

Исследовано влияние внешнего магнитного поля на перенос заряда и локализованные магнитные моменты. Выяснена природа спин-зависимого транспорта в углеродных нанотрубках и графене с примесью хрома. Установлено, что спин-зависимый транспорт определяется разностью парциальных плотностей состояний для разных ориентаций спина относительно внешнего магнитного поля на уровне Ферми и временем релаксации электронных состояний. Величина спиновой поляризации электронного транспорта возрастает при увеличении концентрации примеси хрома и увеличении величины внешнего магнитного поля.

*Ключевые слова:* электронная структура, спин-зависимый транспорт, локализованные магнитные моменты, функции Грина, графен.



## SUMMARY

Shastun V. Energy spectra and electrical properties of carbon nanotubes doped with N and Cr. - Manuscript.

Thesis for the Doctor of Philosophy degree (Candidate of science in Physics and Mathematics) by specialty 01.04.07 - solid state physics. – Taras Shevchenko National University of Kyiv MES of Ukraine, Kyiv, 2012.

The thesis is devoted to the creation of the method for calculation of energy spectrum and electrical properties of low-dimensional systems with impurities.

We have studied based on the tight-binding model electronic structure, free energy and spin-dependent transport of carbon nanotubes doped with atoms N and Cr.

Based on a free energy minimum geometric optimization performed for the crystal structure of carbon nanotubes doped with nitrogen and mixed with chromium. It was found that nitrogen atoms replace carbon atoms and are randomly located in the lattice sites. Chromium atoms randomly located on the surface of carbon nanotubes across centers of hexagons formed with carbon atoms.

We have studied the influence of external magnetic field on electron transport and localized magnetic moments. The nature of the spin-dependent transport in carbon nanotubes and graphene doped with chromium was determined. It was found that the spin-dependent transport is determined by the difference of the partial densities of states for different spin orientations relative to the external magnetic field at the Fermi level and the relaxation of electronic states. It was found that the magnitude of the spin polarization of electron transport increases with the impurity concentration of chromium and increasing the value of the external magnetic field.

Keywords: electronic structure, spin-dependent transport, localized magnetic moments of the Green function, graphene.