

На правах рукописи

**РЕЙХ КОНСТАНТИН ВИКТОРОВИЧ**

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗОВ**

Специальность 01.04.02 – теоретическая физика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор Эйдельман Е. Д.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор,  
Санкт-Петербургский государственный  
политехнический университет

Орленко Е. В.

доктор физико-математических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН

Аверкиев Н. С.

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится 26 апреля 2012 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН

Автореферат разослан 23 марта 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:

доктор физико-математических наук

Сорокин Л. М.

## Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации. Наноалмазы детонационного синтеза (ДНА) являются одной из немногих углеродных наноструктур, которые производятся в промышленных масштабах [1]. В основном ДНА применяются как абразивные материалы, благодаря таким их свойствам, как коммерческая доступность, химическая инертность и прочность. Однако в последнее пятилетие, частицы детонационного наноалмаза стали привлекать все большее внимание, благодаря другим, не менее замечательным свойствам. Так, алмазные наночастицы, в силу их биосовместимости, обладают существенным преимуществом перед полупроводниковыми квантовыми точками в качестве маркеров, а также в качестве переносчиков в системах доставки лекарственных препаратов. Проводятся интенсивные исследования азотно-вакансионного  $NV^-$  дефекта в наноалмазах, как наиболее вероятной основы для кубитов в квантовом компьютере. Кроме того, частицы детонационных наноалмазов привлекают внимание в качестве носителей катализаторов, полевых эмиттеров электронов, основой для теплопроводящих композитов, они могут найти применение во многих других областях (смотри обзор [2, 3]).

Во всех перечисленных применениях существенную роль играет поверхность частицы наноалмаза. Это является естественным следствием возрастания доли атомов находящихся на поверхности при уменьшении размеров частиц. Так, недавно [4] было обнаружено, что особенности структуры поверхности наноалмазов существенно влияют на оптические свойства  $NV^-$  дефектов, хотя сами дефекты находятся в ядре наноалмазной частицы. В этой связи является актуальным изучение поверхностных свойств наноалмазных частиц.

Однако необходимо отметить, что т.к. в процессе синтеза наноалмазов агломерируют, коммерчески доступные порошки и суспензии наноалмазов до самого последнего времени представляли собой агломераты со средним размером частиц 100-200 нм [1]. Недавно, в нескольких лабораториях мира удалось разработать методы разделения агломератов и получить суспензии наноалмазов со средним размером частиц около 4 нм [2, 5, 6].

Все это позволило обратиться к экспериментальному исследованию

отдельных алмазных наночастиц только недавно, и пока не существует общепризнанных представлений о многих поверхностных свойствах таких частиц. Во-первых, как это ни удивительно, не существует общепризнанной модели поверхности 4-нм частиц. Хотя, как было сказано выше, понимание поверхностных свойств наноалмазных частиц является критически важным, как в дальнейших научных исследованиях наноалмазов, так и в чисто технологических применениях. Во-вторых, хотя уже промышленно производят композиты металл-алмаз, как материал для теплоотвода, остается непонятным, как энергия от основных носителей тепла в алмазе - фононов передается к основным носителем тепла в металле - электронам, а главное, как сделать этот процесс наиболее эффективным. Еще одним, наименее понятным поверхностным свойством наноалмазов, является полевая эмиссия из таких частиц, которая наблюдается при напряженностях полей существенно меньших, чем для металлов.

Сказанное выше определяет актуальность темы диссертации, и позволяет перейти к формулировке цели исследования.

Целью диссертации является изучение свойств поверхности наноалмазов обусловленных электронными процессами, происходящими на поверхности и влияния на эти процессы электрон-фононного взаимодействия.

#### Научная новизна работы:

1. Показано, что оптические свойства наноалмазов существенно зависят от структуры поверхности. Сформированы представления о структуре поверхности наноалмазов и на этой основе объяснено оптическое поглощение, наблюдаемое в суспензиях наноалмазов.
2. Рассмотрен эффект передачи тепла между основными носителями тепла в диэлектрике-фононов к основным носителям в металле - электронам при произвольных параметрах электрон-фононного взаимодействия, в широком диапазоне температур.
3. Рассмотрено влияние электрон-фононного взаимодействия на распределение эмитированных электронов по энергии при полевой эмиссии из наноалмазных пленок.

4. Изучено влияние локального электрон-фононного взаимодействия на транспортные характеристики электронов.

Практическая значимость работы. Предложен способ увеличения теплопроводности композитов на основе металл-диэлектрик, а также предложена структура, наиболее эффективно отводящее тепло от металлов. Предлагается, для уменьшения теплосопrotивления на границе проводящего и не проводящего материалов вставлять тонкий слой материала, с размером порядка нескольких нм, с сильным электрон-фононным взаимодействием. Кроме этого, предлагается оптимальная структура эмиссионного центра на основе наноалмазов, из которых наблюдается полевая эмиссия при напряженностях полей существенно меньших, чем для металлов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Оптическое поглощение суспензий наноалмазов объясняется электронными переходами на поверхности наноалмазных частиц.
2. Влияние электрон-фононного взаимодействия на поверхности наноалмазных частиц приводит к уширению распределения эмитированных электронов по энергии.
3. Сопrotивление Капицы на границе металл-диэлектрик при малых температурах и/или параметрах электрон-фононного взаимодействия мало, а при росте этих величин выходит на насыщение.
4. Взаимодействие электронов и фононов в локальной области приводит к резонансному неупругому рассеянию электронов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на семинарах лабораторий Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе, Российской конференции "Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики" (Москва, 2006), а также на международных конференциях: "ICNDST and ADC" (North Carolina, USA, 2006), "Nanocarbon and Nanodiamond" (Санкт-Петербург, Россия, 2006), "New Diamond and Nano Carbons" (Osaka, Japan, 2007), "Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies" (Nagano,

Japan, 2007), "Materials Research Society Meeting" (Boston, USA, 2007), "Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications" (Санкт-Петербург, Россия 2008), "Rusnanotech08" (Москва, Россия, 2008), "Rusnanotech09" (Москва, Россия, 2009), "Diamond 2009" (Athens, Greece, 2009), "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (Санкт-Петербург, Россия, 2010), "NANO2010", (Rome, Italy, 2010).

Публикации. По результатам исследований, проведенных в диссертации, опубликовано 7 статей в реферируемых российских и зарубежных журналах из списка ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Диссертация содержит 101 страницу текста, включая 19 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 124 наименования.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и научная новизна работы, перечислены положения, выносимые на защиту, а также кратко изложено содержание диссертации.

В первой главе выполнен обзор литературы, посвященной теоретическим и экспериментальным исследованиям свойств поверхности наноалмазов. В разделе 1.1 дается краткое описание процессов происходящих при детонационном синтезе наноалмазных частиц. Раздел 1.2 посвящен рассмотрению предлагаемых в литературе структур поверхности наноалмазов. Сравнению этих моделей с доступными экспериментальными данными, прежде всего оптическими данными по поглощению. Показано, что не существует модели поверхности наноалмазной частицы, которая согласовалась бы с экспериментально наблюдаемыми особенностями в оптических спектрах наноалмазных суспензий. В разделах 1.3 и 1.4 рассмотрены два важных с технической точки зрения эффекта, в которых проявляются свойства поверхности наноалмаза. Так, в разделе 1.3 описано современное состояние исследований теплопроводности наноалмазных композитов, выявлено, что не существует модели, корректно описывающей процесс передачи тепла между металлом и алмазом. В 1.4 показано, что не существует модели наиболее полно описывающей свойства полевой эмиссии из наноалмазов. В разделе 1.5. показано, что во всех

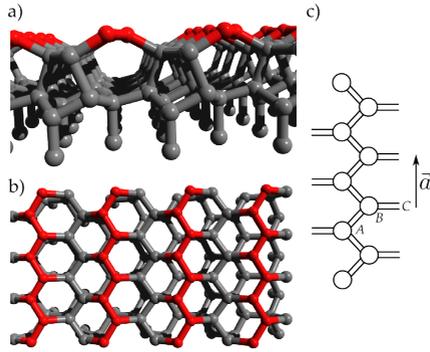


Рис. 1: Схематическое представление поверхности наноалмаза (111) в основном состоянии а) вид сбоку б) вид сверху. Выделены атомы образующие  $\pi$ -связанные цепочки. в) Схематичное представление отдельной цепочки Панди, периодической одномерной структуры с элементарной ячейкой  $A-B$  и базисным вектором  $\vec{a}$ . Кроме того, каждый атом углерода в такой цепочке связан с атомами из объема ( $C$ )

перечисленных явлениях существенную роль играет электрон-фононное взаимодействие, которое действует в локальной области.

**Вторая глава** посвящена структуре поверхности наноалмазной частицы, а также сравнению теоретически предсказанных особенностей поглощения обусловленных конкретной структурой поверхности и недавно полученных экспериментальных данных по экстинкции в наноалмазных суспензиях, с характерным размером частиц 4 нм. В разделе 2.1 на основе анализа ТЕМ [7] изображений отдельных наноалмазных частиц выдвинута модель поверхности таких частиц. Утверждается, что наноалмазы имеют практически идеальную форму с ограниченными гранями (111), а структура поверхности наноалмазов должна быть близкой к поверхности объемного алмаза. Считается, что такая поверхность из-за реконструкции состоит из димеризованных цепочек Панди, как это схематически представлено на Рис. 1

Такую цепочку можно рассматривать как периодическую одномерную структуру с базисным вектором  $\vec{a}$  и элементарной ячейкой состоящей из двух атомов  $A, B$  (Рис.1 в) При этом каждый атом в такой цепочке не только связан с другими атомами из цепочки, но и с атомами углерода из ядра наноалмаза.

В разделе 2.2 выводится эффективный гамильтониан для электрона

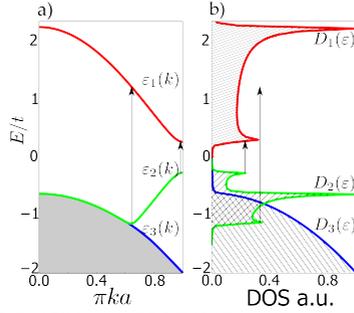


Рис. 2: а) Энергетическая диаграмма для поверхности алмаза. Кроме объемной зоны  $\varepsilon_3(k)$ , цепочки Панди дают дополнительные состояния в запрещенной зоне алмаза  $\varepsilon_1(k)$ ,  $\varepsilon_2(k)$  б) Плотность объемных  $D_3$  и поверхностных состояний  $D_1$ ,  $D_2$  для электронов в алмазе. Видно, что при энергиях  $\approx -t$  происходит перекрытие объемных и поверхностных состояний, т.е. возможно образование резонансных поверхностных состояний.  $t \approx 2eV$

на поверхности наноалмаза в рамках модели сильной связи, а также дается численное и аналитическое решение уравнения Шредингера. Численно, решение уравнения Шредингера во всей области волновых векторов  $k$  приведено на Рис. 2а.

Из Рис. 2. видно, что хотя поверхность наноалмаза должна давать поглощение во всей видимой области спектра, в спектре должны проявляться два максимума с энергиями около 1.5 эВ и 5 эВ.

В разделе 2.3 на основе полученного эффективного гамильтониана для электрона находящегося на поверхности наноалмазной частицы в рамках формализма Кубо рассчитывается оптическая проводимость поверхности наноалмаза. В разделе 2.4 рассматривается оптическое поглощение в суспензии наноалмазов, и производится сравнение теории и эксперимента. Т.к. ядро наноалмазной частицы в видимой области света не поглощает и дает вклад в сечение экстинкции только за счет релеевского рассеяния, основное поглощение должно происходить на поверхности наноалмазов, т.е. преимущественно на рассматриваемых димерах.

Экспериментальные данные по поглощению суспензии наноалмазов [8], а также расчетные данные с учетом вклада рассеяния приведены на Рис. 3. Как видно теоретические и экспериментальные данные хорошо согласуются. Отмечается, что данная модель поверхности находится в согласии с экспериментами по обработке поверхности наноалмазов. При

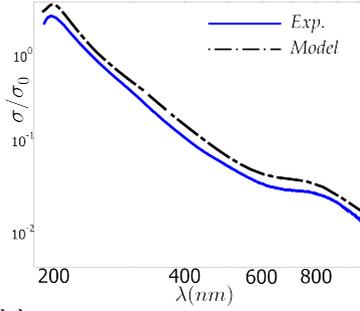


Рис. 3: Зависимость коэффициента экстинкции от длины волны падающего света  $\lambda$ . Теоретическая и экспериментальная зависимость

окислении поверхности димеры разрушаются, что приводит не только к исчезновению на рамановском спектре вклада от  $sp^2$  фракции, но и к изменению цвета суспензии. В полном согласии с экспериментальными данными [4].

В третьей главе "Электрон-фононное взаимодействие в локальной области" рассмотрен случай электрон-фононного взаимодействия в ограниченной наноразмерной области. В разделе 3.1 был построен эффективный гамильтониан для систем с локальным электрон-фононным взаимодействием. Т.е. взаимодействием, которое в некоторой выделенной области гораздо сильнее, чем в окружающих областях. Для выделения этой области и формализации ее отличия от других частей образца введена функция локализации  $\lambda(r)$ . Эта функция порядка единицы в области взаимодействия и мала вне нее. Если за отправную точку взять гамильтониан Фрѐлиха [9], то гамильтониан для такой системы можно записать в виде:

$$H = \sum_p \varepsilon_p c_p^\dagger c_p + \sum_q \hbar\omega_q a_q^\dagger a_q + \sum_k \lambda(k) \left[ \sum_{p,q} M_q c_{p+q+k}^\dagger c_p (a_q + a_{-q}^\dagger) \right] \quad (1)$$

здесь, использованы операторы рождения и уничтожения электронов  $c_p^\dagger, c_p$  и фононов  $a_q^\dagger, a_q$ . Энергия электрона  $\varepsilon_p$  и фонона  $\hbar\omega_q$  - зависят, соответственно, от импульса  $p$  и волнового вектора  $q$ . В эту формулу вошел коэффициент взаимодействия электронов и фононов в однородном случае  $M_q$ . Видно, что гамильтониан (1) при функции локализации  $\lambda(r) = 1$  во всем образце переходит в гамильтониан пространственно од-

нородного электрон-фононного взаимодействия, а при  $\lambda(x) = \delta(x)$  - в гамильтониан точечного взаимодействия. В этом же разделе сформулирована задача о рассеянии электронов на области с локальным электрон-фононным взаимодействием. В первом приближении теории возмущений рассчитана собственно энергетическая часть (СЭЧ) для электрона. В разделах 3.2 и 3.3 рассматривается вещественная и мнимая часть СЭЧ для электрона. В разделе 3.2 показано, что для свободных электронов в системе должно возникнуть связанное состояние в области с локальным электрон-фононным взаимодействием при условиях, что средние величины взаимодействия больше характерных частот фононов  $\overline{M}_q \gg \overline{\omega}_q$ . В разделе 3.3 показано, что мнимая часть СЭЧ в случае локального взаимодействия между электронами и акустическими фононами будет пропорциональна энергии электрона и не имеет порогового характера, как это имеет место в пространственно однородном случае. Кроме того, численные расчеты показали, что для каждого значения импульса электрона до взаимодействия имеется свой оптимальный размер, при котором вероятность излучить фонон максимальна. Чем меньше импульс электрона, тем больше размер такой области. В разделе 3.4 рассчитывается сечение рассеяния электрона с импульсом  $p$  на области с локальным электрон-фононным взаимодействием с характерным размером  $a$ . В трехмерном случае, при наличии связанного состояния в такой области с энергией  $\varepsilon$ , при  $pa \rightarrow 0$  кроме резонансного упругого рассеяния будет наблюдаться неупругое рассеяние с сечением  $\sigma_{inelastic} = 4\pi a^2 p / \sqrt{2m\varepsilon}$ . Видно, что сечение неупругого рассеяния может быть достаточно большим, если связанное состояние имеет достаточно малую энергию.

**В четвертой главе** рассмотрен эффект полевой эмиссии из наноалмазов. Как было показано во второй главе для правильного описания свойств наноалмазов, необходимо учитывать наличие не только алмазного ядра, но и поверхностных, графитоподобных областей. Хорошо известно, что как раз из таких областей, расположенных между наноалмазами, наблюдается аномальная полевая эмиссия [10]. Отметим, что существование цепочек Панди на поверхности, как отмечалось во второй главе, в получаемых на практике наноалмазных пленках практически маловероятно. Однако атомы углерода на поверхности наноалмазов будут также иметь  $\pi$  орбитали, взаимное перекрытие которых приведет к

образованию свободных  $\pi$  электронов. В разделе 4.1 выдвигается простое модельное описание систем, из которых идет эмиссия, считается, что в эмиссионной области большой коэффициент электрон-фононного взаимодействия. Из рассмотрения, приведенного в третьей главе ясно, что в области с большим электрон-фононным взаимодействием будет образовываться связанное поляронное состояние. Для качественных оценок, которые сделаны в этой главе рассматривается простое приближение Ландау - Пекара. В этом случае уравнение для волновой функции электрона  $\Psi$  выглядит следующим образом

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\lambda^2(x)}{K} |\Psi|^2 \Psi = 0 \quad (2)$$

Последнее, нелинейное слагаемое в этом уравнении содержит величину (параметр нелинейности)  $\lambda^2(x)/K$  — определяющую влияние колебаний решетки на электроны,  $\lambda$  - коэффициент электрон-фононного взаимодействия,  $K$  - упругость среды. В эмиссионном центре, размером  $l$ , который граничит с вакуумом ( $x = 0$ ), коэффициент взаимодействия  $\lambda = \lambda_c$  велик, а в близлежащих, подводящих ток ( $x < -l$ ), областях  $\lambda = \lambda_f$  мал. ( $\lambda_c \gg \lambda_f$ ). В разделах 4.1.1 и 4.1.2 дано численное и аналитическое рассмотрение задачи о поведении решения такого уравнения при неоднородной константе электрон-фононного взаимодействия.

Результаты численных расчетов приведены на Рис. 4. При достаточно малых скоростях (Рис.4 а), солитон не выходит за пределы эмиссионной области. Аналогичный результат можно получить при постоянной скорости, но при достаточно большой разнице между коэффициентами  $\lambda$  в областях. Наоборот, при больших скоростях (Рис.4 б) наблюдался переход из одной области в другую. Солитонная форма решения остается. Таким образом, у нелинейного уравнения вида (2) есть два типа решения, при которых солитон движется: финитно или инфинитно.

В разделе 4.2 производится сравнение модели с имеющимися экспериментальными данными. А именно, рассматривается эффект туннелирования полярона. В разделе 4.2.1 показано, что низкие работы выхода  $\phi$  получаемые из аппроксимации кривых Фаулера-Нордгейма, объясняются в основном неоднородностью эмиттирующей поверхности и, как следствие, локальным усилением поля, наличие поляронного состояния в области эмиссии может дополнительно уменьшить работу выхода, за

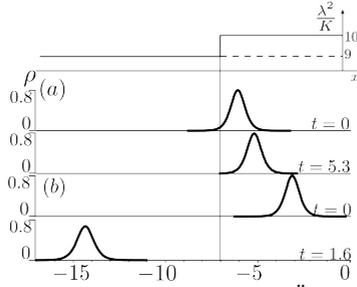


Рис. 4: Результаты численного решения нелинейного уравнения Шредингера (2). Зависимость электронной плотности  $\rho = |\Psi|^2$  от координаты  $x$  в различные моменты времени  $t$ . Единицы измерения: координаты -  $nm$ ; электронной плотности -  $nm^{-1}$ ; времени -  $10^{-12}$ ; параметр нелинейности  $\lambda_c^2/K = 0.16 \text{ eV \AA}$ . а) представлено движение уединенной волны при малой начальной кинетической энергии, которой соответствует безразмерный волновой вектор  $k = 0.4$ , а на б) представлено движение такого же полярона при большой начальной кинетической энергии  $k = 4$ . Видно, что при малых кинетических энергиях солитон отражается от границы раздела двух областей

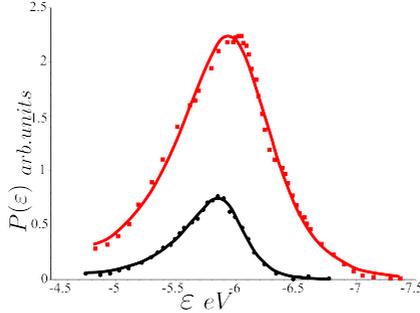


Рис. 5: Экспериментальные зависимости распределения эмитированных электронов по энергии [11] и их аппроксимация формулой (3)

счет увеличения электронной плотности. В разделе 4.2.2 утверждается, что наибольшее влияние поляронное состояние оказывает на распределение эмитированных электронов по энергии (РЭЭЭ). Так формула для описания РЭЭЭ должна быть существенно изменена, по сравнению с металлическим случаем:

$$P(\Delta) \sim \frac{\exp\left(\frac{B\Delta\sqrt{\phi}}{E}\right)}{\cosh\left(\frac{\pi\Delta}{2q\sqrt{\phi}}\right)}, \quad (3)$$

здесь  $\Delta$  - отклонение энергии от уровня Ферми,  $B$  - константа входящая в формулу Фаулера-Нордгейма,  $q$  - амплитуда солитонного решения. Ап-

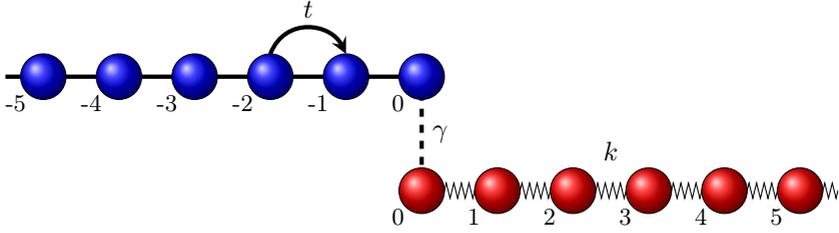


Рис. 6: Схематично представлена полубесконечная электронная система, в которой интеграл перекрытия между соседними атомами равен  $t$ , и полубесконечная фоновая система, в которой упругая связь между соседними атомами описывается константой упругости  $k$ . При этом, на 0 узле имеется локальное электрон-фононное взаимодействие, энергия связи между электронной подсистемой и фононной равна  $\gamma$ .

проксимация этим выражением экспериментальных данных приведена на Рис. 5.

Единственным параметром, характеризующим РЭЭЭ можно взять ширину солитона, т.е. длину локализации электрона в эмиссионном центре. Её значение из аппроксимации экспериментальных данных получается равным  $1 \text{ nm}$ . Оценка величины локализации электрона при параметрах характерных для алмаза дает  $a \approx 1.2 \text{ nm}$ , что хорошо согласуется с величиной, полученной из аппроксимации РЭЭЭ.

В **пятой главе** рассматривается задача о передаче тепла между электронной и фононной подсистемой. В разделе 5.1 дана постановка задачи. Рассматривается одномерная задача, в которой взаимодействие между электронным и фононным газом происходит в одной точке. Схематично, изучаемая система представлена на Рис. 6.

Гамильтониан системы запишем с учетом локальности взаимодействия в гамильтониане Холстейна:

$$H = t \sum_{i=-\infty}^0 c_{i+1}^+ c_i + h.c. + \frac{\omega_0}{2} \sum_{i=0}^{\infty} \left( p_i^2 + \frac{1}{2} (x_i - x_{i+1})^2 \right) + \frac{\omega_0}{4} x_0^2 + \gamma n_0 x_0, \quad (4)$$

где введены следующие обозначения:  $c_i^+$ ,  $c_i$  операторы рождения и уничтожения электронов на  $i$  узле.  $p_i$ ,  $x_i$  операторы импульса и смещения  $i$ -го атома, выраженные через операторы рождения  $a_i^+$  и уничтожения  $a_i$  фононов  $p_i = i(a_i^+ - a_i)$ ,  $x_i = (a_i^+ + a_i)$ .  $\omega_0$  - частота колебаний атомов,  $\gamma$  коэффициент взаимодействия между электроном и смещением на 0 узле. Везде далее считается, что  $\hbar = 1$ .

Основная задача состоит в нахождении Гриновских функции для электронов  $\mathcal{G}_{ij} = -\langle T_\tau c_i(\tau) c_j^\dagger(0) \rangle$  и фононов  $\mathcal{D}_{ij} = -\langle T_\tau x_i(\tau) x_j(0) \rangle$ , и соответствующих им спектральных функций  $A_{ij}(\omega) = -2\Im \mathcal{G}_{ij}(i\omega)$ ,  $B_{ij}(\omega) = -2\Im \mathcal{D}_{ij}(i\omega)$ . Для этого выписывается система уравнений на операторы  $x, c$ , которые легко получить из уравнения движения  $\partial c / \partial \tau = [K, c]$ :

$$\begin{cases} \frac{\partial c_i}{\partial \tau} = \mu c_0 - \delta_{i,0} \gamma x_0 n_0 - t(c_{i+1} + c_{i-1}) \\ \frac{2}{\omega_0^2} \frac{\partial^2 x_i}{\partial \tau^2} = \frac{2\gamma}{\omega_0} n_0 \delta_{i,0} + 2x_i - (x_{i-1} + x_{i+1}), \end{cases} \quad (5)$$

где  $K = H - \mu N$ ,  $\mu$  - химический потенциал,  $N$  - оператор числа частиц,  $c_{-1} = x_{-1} = 0$  - граничные условия для такой системы уравнений.

В разделе 5.1.1 из этой системы уравнений получаются гриновские функции для электронов  $\mathcal{G}_{ij}^0$  и фононов  $\mathcal{D}_{ij}^0$  в отсутствие взаимодействия. В разделе 5.1.2 рекуррентным методом Чини [12] рассчитывается Гриновская функция электрона взаимодействующего с фононами в точечной области. При этом отмечается, что в адиабатическом случае, когда  $\omega_0/t \rightarrow 0$ , получившееся в виде бесконечных дробей решение можно "просуммировать":

$$\mathcal{G}_{ij} = \mathcal{G}_{ij}^0(i\omega) + \frac{\mathcal{G}_{i0}^0(i\omega) \mathcal{G}_{0j}^0(i\omega)}{\mathcal{G}_{00}^0(i\omega)} (C_{el}(i\omega) - 1), \quad (6)$$

где

$$C_{el} = -\frac{i\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}\gamma \mathcal{G}_{00}^0(i\omega)} w \left( \frac{1}{\sqrt{2}\gamma \mathcal{G}_{00}^0(i\omega)} \right), \quad (7)$$

где  $w = \exp(-x^2) \operatorname{erfc}(-ix)$  - функция Фадеева.

Аналогично, в 5.1.3 находится фононная гриновская функция. В 5.1.4 производится перенормировка константы взаимодействия. Для этого, записывается потенциал эффективного взаимодействия между электроном и фононами в виде [13]:

$$V_{ep} = \gamma^2 \mathcal{D}_{00}^0 = \lambda^2 \mathcal{D}_{00}, \quad (8)$$

с учетом того, что наиболее сильное влияние электрон-фононное взаимодействие в локальной области (вблизи границы) оказывает на фононы с малыми длинами волн, т.е. при больших энергиях фононов.  $\lambda$  - нормализованная константа взаимодействия.

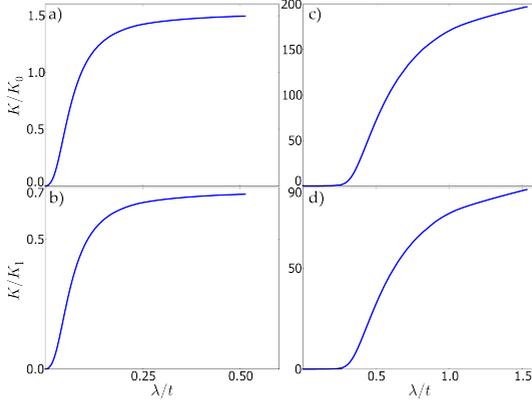


Рис. 7: Коэффициент теплопроводности границы металл-диэлектрик  $K$  при низких а) и высоких б) температурах, в зависимости от ренормализованной константы электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$ . Коэффициент теплопроводности границы полуметалл-диэлектрик  $K$  при низких с) и высоких д) температурах, в зависимости от ренормализованной константы электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$ . В единицах  $K_0 = (\pi^2/2\sqrt{2})(\gamma^2/\omega_0^2)T/t$ ,  $\omega_0/t = 0.01$ ,  $K_1 = (\pi/2)\gamma^2/\omega_0^2$ .

В разделе 5.2 выводится формула Кубо для величины обратной тепловому сопротивлению - поверхностной проводимости  $K$ . Данное выражение рассматривается аналитически, показано, что как в случае контакта металл-диэлектрик, так и в случае контакта полуметалл-диэлектрик, зависимость линейна при малых температурах и выходит на насыщение при больших температурах. Это оказывается верным при любых значениях электрон-фононного взаимодействия вблизи границы. При малых значениях электрон-фононного взаимодействия этот результат находится в согласии с имеющимися экспериментальными данными [14] и совпадает с теоретическим результатом, полученным для металлов [15].

На Рис. 7 представлены эти зависимости при низких и высоких температурах для металлического и полуметаллического случая. При малых коэффициентах взаимодействия, зависимость тепловой проводимости  $\approx \lambda^2$  и  $\approx \exp(-t^2/\lambda^2)$  для металлического и полуметаллического случая, соответственно. Однако при больших  $\lambda$  она выходит на насыщение. Последнее связано с тем, что при больших параметрах взаимодействия электронам и фононам энергетически становится выгодным находится вблизи области взаимодействия. Видно, что в полуметаллическом случае переход к насыщению наблюдается при больших значениях  $\lambda$ .

В заключении обобщены основные результаты работы:

1. Предложена модель поверхности наноалмазной частицы, на которой за счет реконструкции образуются димеризованные цепочки. Выведен, с учетом влияния объемных состояний, эффективный гамильтониан для электрона на такой поверхности.
2. Рассчитана оптическая проводимость для электрона на поверхности наноалмаза.
3. Показано, что для электрона на поверхности наноалмаза существуют два характерных перехода при энергиях около 1.5 эВ и 5 эВ.
4. Показано, что все особенности в оптических свойствах наноалмазных суспензий хорошо объясняются с единой позиции в рамках представлений о наличии на поверхности наноалмазов углеродных димеров и их цепочек. Сделан вывод, что т.к.  $\pi$  связи, между атомами углерода в димере, достаточно слабые, это неизбежно приведет к тому, что наличие таких димеров, а значит и пиков поглощения будет сильно зависеть от окружающей наноалмаз среды. Так, при повышении или понижении  $pH$  раствора такие пики должны сдвигаться.
5. Рассмотрена задача о взаимодействии электронов и фононов в локальной области. Выведен эффективный гамильтониан, гриновская функция и собственно энергетическая часть для электронов, взаимодействующих с фононами в локальной области.
6. Выявлен новый эффект резонансного неупругого рассеяния электронов на области с локальным электрон-фононным взаимодействием.
7. На основе представлений о структуре поверхности наноалмазов и о взаимодействии электронов и фононов в локальных областях, объяснены основные особенности полевой эмиссии из наноалмазных пленок.
8. Для одномерного случая, решена задача о взаимодействии электронов и фононов в локальной области. Получен аналитический вид

для плотности состояний электронов и фононов в одномерной системе с локальным электрон-фононным взаимодействием, при любых параметрах взаимодействия.

9. В рамках формализма Кубо, рассмотрен вклад в теплосоппротивление на границе металл-диэлектрик эффектов прямой передачи энергии от электронов в металле к фононам в диэлектрике. Рассчитаны зависимости этого теплосоппротивления от температуры, и от коэффициента электрон-фононного взаимодействия. Из сделанных выкладок в адиабатическом случае ясно, что чем больше температура или коэффициент взаимодействия, тем больше будет проводимость, однако при определенных параметрах этих величин проводимость выходит на насыщение.

Публикации автора по теме диссертации

- [A1] А. Е. Алексенский, А. Я. Вуль, С. В. Коняхин, К. В. Рейх, Л. В. Шаронова, Е. Д. Эйдельман. Оптические свойства гидрозолей детонационных наноалмазов // ФТТ **54**, 541–548 (2012).
- [A2] К. В. Рейх. Оптические свойства суспензий наноалмазов // Письма в ЖЭТФ **94**, 23–27 (2011).
- [A3] К. В. Рейх, Е. Д. Эйдельман. Электрон-фононное взаимодействие в локальной области // ФТТ **53**, 1618–1620 (2011).
- [A4] A. Vul', K. Reich, E. Eidelman, M. Terranova, A. Ciorba, S. Orlanducci, V. Sessa, M. Rossi. A Model of Field Emission from Carbon Nanotubes Decorated by Nanodiamonds// Advanced Science Letters **3**, 110–116 (2010).
- [A5] K. V. Reich, E. D. Eidelman. Effect of electron-phonon interaction on field emission from carbon nanostructures // EPL (Europhysics Letters) **85**, 47007 (2009).
- [A6] К. В. Рейх, Е. Д. Эйдельман, А. Т. Дидейкин, А. Я. Вуль. Определение оптимального вакуума при полевой эмиссии из алмазоподобной пленки // ЖТФ **78**, 119–122 (2008).
- [A7] К. В. Рейх, Е. Д. Эйдельман, А. Я. Вуль. Определение разности температур в углеродных наноструктурах при полевой эмиссии // ЖТФ **77**, 123–126 (2007).

## Список литературы

- [1] Nanoscience and nanotechnologies: Encyclopedia of life support systems / Ed. by V. Kharkin, C. Bai, S.-C. Kim. Oxford, UK: EOLSS Publishers, 2009. p. 991.
- [2] Eiji O. Monodisperse single nanodiamond particulates // Pure Appl. Chem. 2008. Vol. 80, no. 7. P. 1365–1379.
- [3] The properties and applications of nanodiamonds / V. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho et al. // Nature Nanotechnology. 2011. Vol. 7. P. 11–23.
- [4] Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds / L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab et al. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82, no. 11. p. 115449.
- [5] Aleksenskiy A., Eydelman E., Vul' A. Y. Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds // Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2011. Vol. 3. P. 68–74.
- [6] Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles / O. A. Williams, J. Hees, C. Dieker et al. // ACS Nano. 2010. Vol. 4, no. 8. P. 4824–4830.
- [7] Chang Lan-Yun, Osawa Eiji, Barnard Amanda S. Confirmation of the electrostatic self-assembly of nanodiamonds // Nanoscale. 2011. T. 3. C. 958–962.
- [8] Absorption and scattering of light in nanodiamond hydrosols / A. Y. Vul, E. Eydelman, L. Sharonova et al. // Diamond and Related Materials. 2011. Vol. 20, no. 3. P. 279 – 284.
- [9] Mahan G. D. Many-particle physics. NY, USA: Plenum Press, 1993. p. 1044.
- [10] Effect of  $sp^2$ -phase nanostructure on field emission from amorphous carbons / A. Ilie, A. C. Ferrari, T. Yagi et al. // Applied Physics Letters. 2000. Vol. 76. p. 2627.

- [11] Pshenichnyuk S., Yumaguzin Y. Field emission energy distributions of electrons from tungsten tip emitters coated with diamond-like film prepared by ion-beam deposition // *Diamond and Related Materials*. 2004. Vol. 13, no. 1. P. 125 – 132.
- [12] Cini M. Theory of the Auger effect in solids: Plasmon effects in electron spectroscopies of valence states // *Phys. Rev. B*. 1978. Vol. 17. P. 2486–2493.
- [13] Ginzburg V., Kirzhnits D. High-temperature superconductivity. NY: Consultants Bureau, 1982. p. 464.
- [14] Stoner R. J., Maris H. J. Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48. P. 16373–16387.
- [15] Mahan G. D. Kapitza thermal resistance between a metal and a nonmetal // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 79, no. 7. p. 075408.