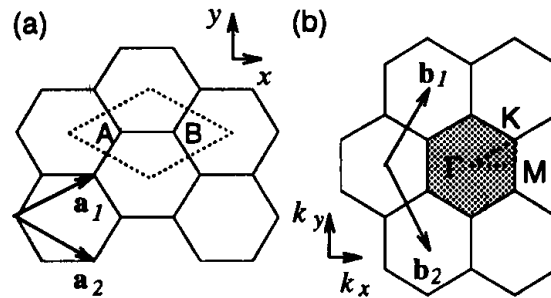


Grafity i nanorurki węglowe

Grafen – sieć rombowa (heksagonalna) z bazą dwuatomową



$$a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2}\right), \quad a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2}\right) \quad a = (a_{c-c}) \times (3)^{1/2}$$

wektory bazowe sieci odwrotnej definiuje się inaczej niż w 3D
musi zachodzić tylko $(a_i, b_j) = 2\pi\delta_{ij}$

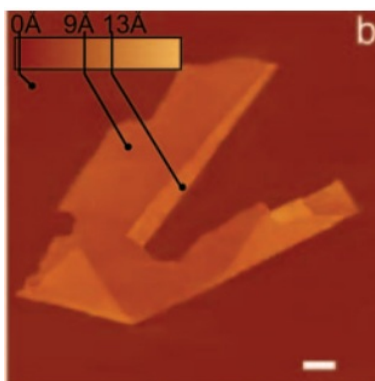
grupą symetrii jest: C_{3v} + odbicia w płaszczyźnie X lub Y,
grupa jest symorficzna (O w środku komórki sześciokątnej)

Metody wytwarzania

2010 nagroda Nobla

Novoselov, Geim, 2004, 2005 – wytwarzanie i zbadanie grafenu (metodą „scotchową”)

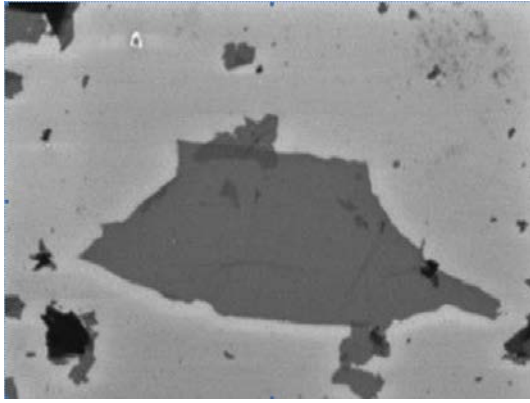
rozmiary jednowarstwowych płatków -mikrometry



K.S. Novoselov, et al., PNAS 102, 10451,



K.S. Novoselov, A.K. Geim, et al., Science 306, 666,



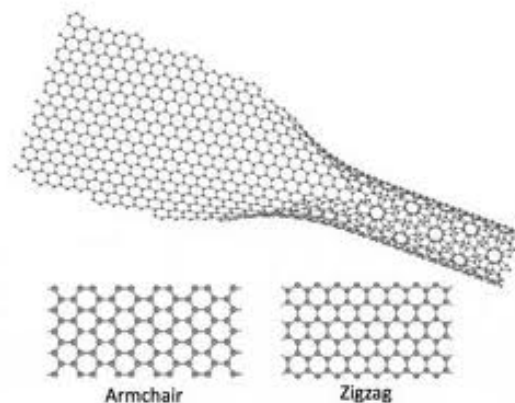
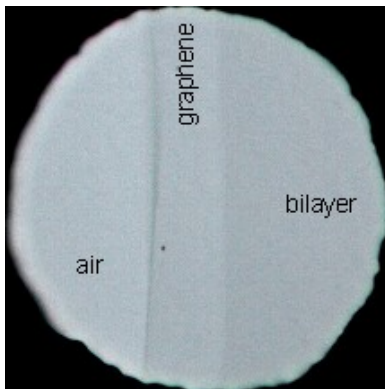
J.C. Meyer, A.K. Geim, ..., K.S. Novoselov, Nature 446, 60, 2007

epitaksjalny wzrost przez odparowywanie krzemu z SiC, w wysokiej temperaturze; P.Sutter, Nature Materials 8, 171, 2009, na warstwie SiC zostaje „C”-grafen – jedno lub wiele warstwowy; rozmiary > 1 mm

Polski patent – dr. W. Strupiński - ITME

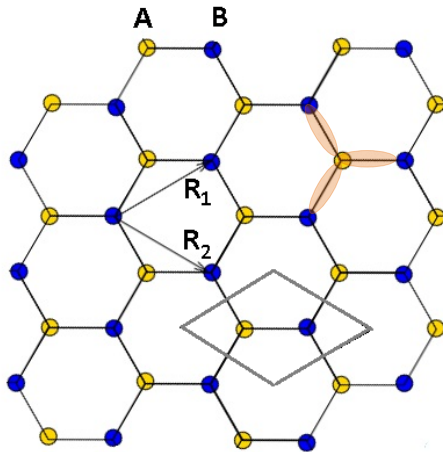
rozpoznawanie optyczne

rozcinanie nanorurek węglowych



Właściwości grafenu

1. teoria



C: konfiguracja elektronowa - $1s^2 2s^2 2p^2$

s, p_x, p_y - hybrydyzacja sp² - wiązanie w płaszczyźnie, orbitale wiążące σ (rys. [różowe])

orbitale atomowe p_z - prostopadłe do płaszczyzny grafenu tworzą orbitale molekularne π , π^* - decydują o własnościach grafenu; energetycznie ponad 1.eV powyżej σ

metoda cisanego wiązania –

2 atomy w kom. element., 1 orbital p_z na atomie => zagadnienie własne macierzy hamiltonianu w bazie tych orbitali ma wymiar 2x2; tylko dwa różne elementy macierzowe

element macierzowy hamiltonianu pomiędzy orbitalami p_z na sąsiednich atomach oznaczmy jako t
element węzłowy oznaczmy jako ε

$$(H - E) \varphi = S \varphi \quad (\text{B})$$

$$H = \begin{bmatrix} \varepsilon & t \cdot f(\mathbf{k}) \\ t \cdot f^*(\mathbf{k}) & \varepsilon \end{bmatrix}, \quad S = \begin{bmatrix} 1 & s \cdot f(\mathbf{k}) \\ s \cdot f^*(\mathbf{k}) & 1 \end{bmatrix}$$

$\mathbf{k} = (k_x, k_y)$, s – całka nakrywania pomiędzy sąsied. orbitalami

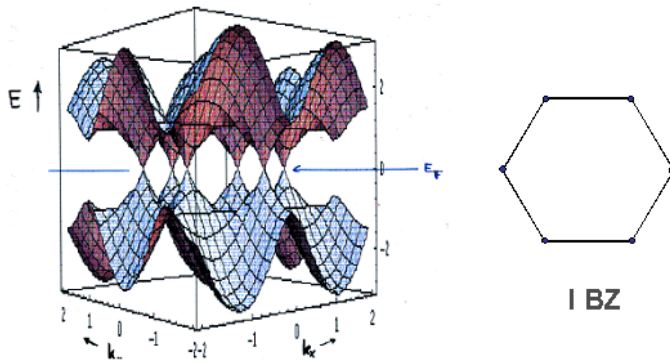
$$f(\mathbf{k}) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / (2\sqrt{3})} \cos(k_y a / 2)$$

rozwiązując zagadnienie własne (B) dostajemy

$$E^\pm(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon \pm t \cdot w(\mathbf{k})}{1 \pm s \cdot w(\mathbf{k})} \quad w(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2}$$

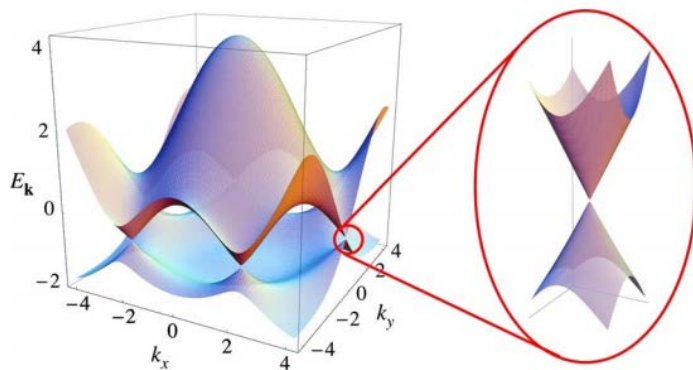
zaniedbując s, (s=0) i kładąc $\varepsilon = 0$ (tylko na diagonalii = skalowanie energii)

$$E(\mathbf{k}) = \pm t \left[1 + 4 \cos(\sqrt{3}k_x a / 2) \cos(k_y a / 2) + 4 \cos^2(k_y a / 2) \right]^{1/2}$$



jedno pasmo wynikające z orbitali π – walencyjne (dolne)
 drugie pasmo z π^* – pasmo przewodnictwa

grafen – semimetal



tzw. punkt Diraca (PD)

blisko PD zależność dyspersyjna $E(k)$ jest **LINIOWA** !

daje się opisać równaniem Diraca opisującym tzw. bezmasowe fermiony

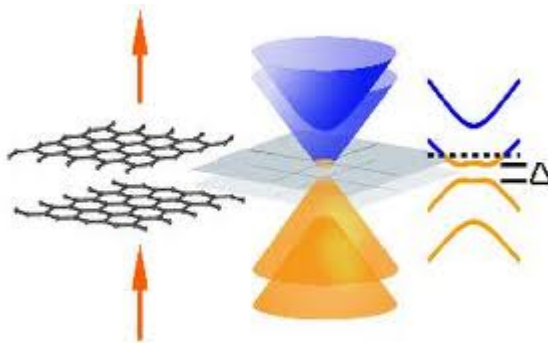
$$v_F \vec{\sigma} \cdot \nabla \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

gdzie v_F wynikająca z nachylenia pasm wynosi 10^6 m/s (!) tylko 300 razy mniej od c
stąd wielkie nadzieje na szybką nanoelektronikę grafenową (w krzemie jest prawie 100 x mniejsza)

W rzeczywistości prędkość jest mniejsza gdyż:

- grafem występuje na podłożach (słabe wiązanie)
- nawet jeśli zawieszony to ulega fałdowaniu,
- często występuje w wielu warstwach (wiązania między warstwami słabe – van der Waals)

Wszystkie efekty prowadzą do małej przerwy energetycznej i zakrzywienia kasm w okolicy PD

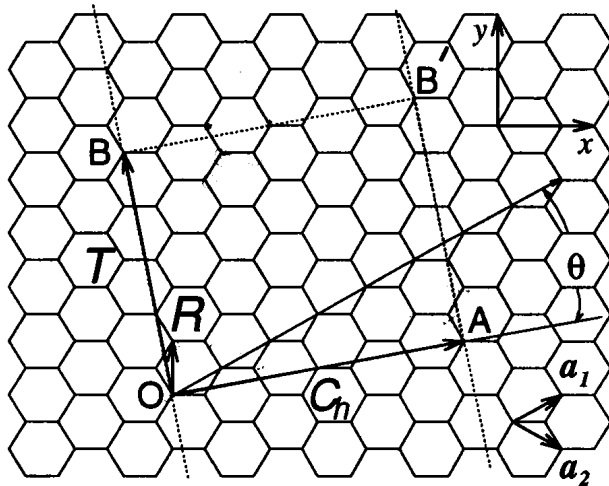


Np.

nanorurki (jednościenne)

zwinięte paski arkusza grafenu

(węzły sieciowe – Bravais – i węzły podsieci)



Jednoznacznie definiuje się przez zadanie wektora chiralnego = wektora obwodu C_h ,

C_h – można przedstawić w bazie wektorów bazowych grafemu (*)

$$C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (n,m) , \quad 0 \leq |m| \leq n$$

Średnica $d_t = L/\pi$, $L = |C_h| = \text{sqrt}(C_h \cdot C_h) = a \cdot \text{sqrt}(n^2 + m^2 + nm)$

T – wektor translacji

(**)

$$T = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2$$

Jest to wektor translacji nanorurki (1D)

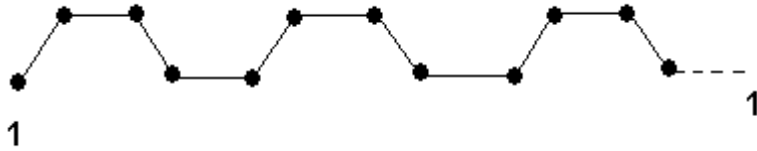
Z faktu, że $T \cdot C_h = 0$, t_1 i t_2 - nie mogą mieć wspólnego dzielnika, [jest to najkrótszy wektor o własności (**)] wynika, że

$$t_1 = (2m+n)/dr , \quad t_2 = -(2n+m)/dr,$$

dr – najw.wsp.podz. $(2m+n)$ i $(2n+m)$

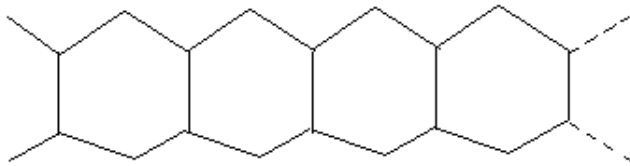
nanorurki fotelowe (armchair) (n,n)

komórka elementarna

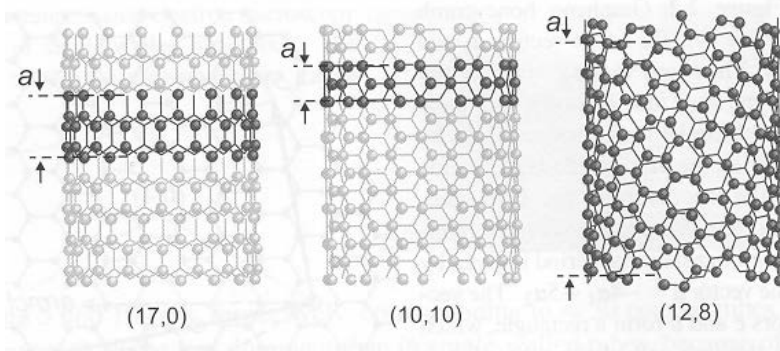


.. ta jest (3,3) , $4n$ – atomów w u.c. tzn. 6 grafenowych u.c.

nanorurki zygzakowate (zig-zag) (n,0)
komórka elementarna

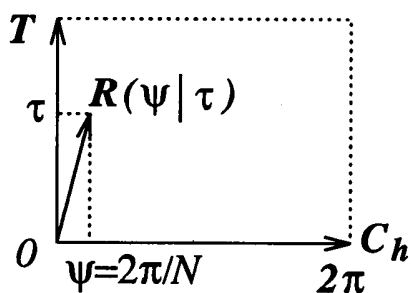


nanorurki chiralne , $n \neq m$



Wektor symetrii **R**

R – do najbliższego węzła sieciowego



Wektor R oznacza operację symetrii:

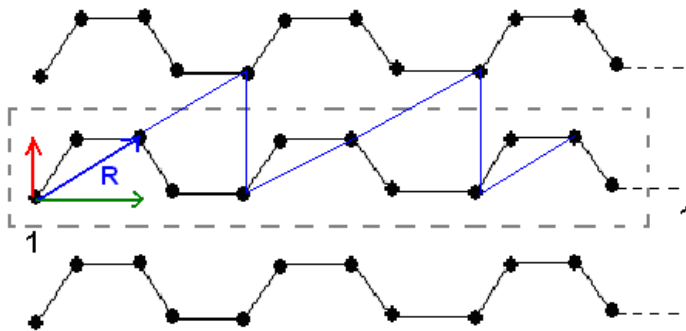
- obrót wokół osi nanorurki o kąt $\psi = 2\pi/N$,
- N – ilość komórek grafemu w kom.el. nanorurki
- $2N$ - ilość atomów w kom.elementarnej nanorurki

- translacja o wektor τ

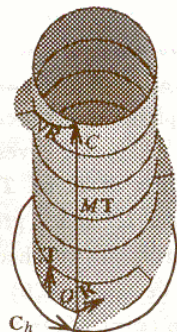
τ - nie jest wektorem sieciowym grafenu ani wektorem nT

wielokrotne wykonanie R (zaczynając od jednego atomu w komórce elementarnej nanorurki, wygeneruje wszystkie atomy „sieciowe” w tej komórce)

np.: (3,3)



oczywiście $NR = C_h + MT$, i można pokazać, że $M=np-mq$, gdzie p i q to współrzędne R w układzie (a_1, a_2)



kolejne operacje: $(\psi|\tau)$, $(\psi|\tau)^2$, $(\psi|\tau)^3$, ..., $(\psi|\tau)^N = E$,

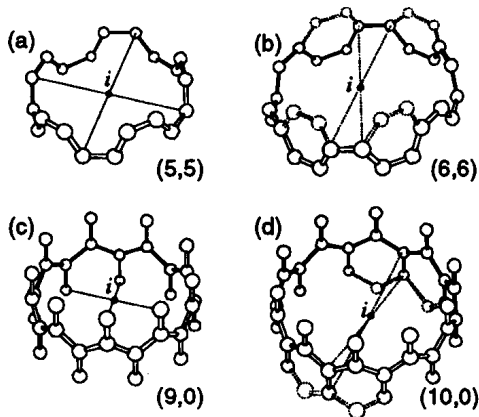
tworzą cykliczną grupę abelową oznaczaną C_N .

... N - ilość komórek grafenu w komórce element. nanorurki...

$$\text{z def. } N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\bar{\mathbf{a}}_1 \times \bar{\mathbf{a}}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R}$$

nanorurki fotelowe i zygzakowate mają:

- oś n -krotną C_n ,
- n osi 2-krotnych (albo przecinających wiązanie C-C, albo środek sześcianu)
to razem daje D_n ,
- poza tym mają środek inwersji



Ich punktową grupą symetrii jest $D_n \times C_i$

ale rezultat tego iloczynu zależy od parzystości n
i ostatecznie

$$G = D_{nh} \quad - \quad n=2j$$

$$G = D_{nd} \quad - \quad n=2j+1$$

przypomnienie:

...w grupie D_{nd} nie istnieje samodzielnie element σ_h a tylko iloczyn $u_2 \sigma_h$ dodane do elementów D_n ...

nanorurki chiralne

- Jeśli n, m - nie mają wspólnego dzielnika to jedynymi operacjami i symetrii są operacje śrubowe $(\psi|\tau)$ czyli grupa abelowa C_N ,
- Jeśli n, m mają wspólny dzielnik d to nanorurka jest niezmiennicza przy obrotach o C_d , i ostateczną grupą symetrii jest $C_N = C_d \times C_{N/d}$

Sieć odwrotna i IBZ

Dla jednowymiarowego układu jakim jest CN, IBZ też musi być jednowymiarowa,
ale formalnie mamy „periodyczność” także w kier. C_h ...
(raczej periodyczne warunki brzegowe)

„formalnie” dwa wektory sieci odwrotnej K_1 i K_2

podobnie jak dla grafenu mamy komórkę elementarną zdefiniowaną przez a_1 i a_2 i odpowiadające wektory sieci odwrotnej b_1 i b_2 , to dla „komórki” zdefiniowanej przez wektory C_h i T mamy dwa wektory sieci odwrotnej K_1 i K_2 :

K_1 - związany z „periodycznością” w C_h

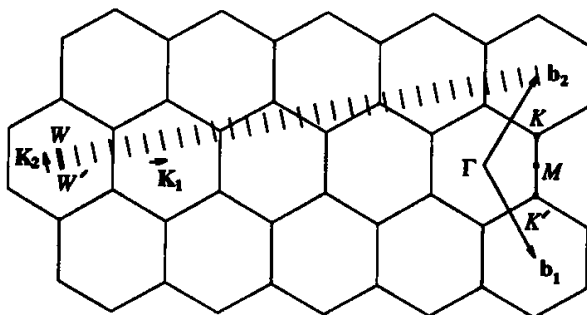
K_2 - związany z periodycznością w T

musi zatem zachodzić

$$C_h \cdot K_1 = 2\pi, \quad C_h \cdot K_2 = 0, \quad T \cdot K_1 = 0, \quad T \cdot K_2 = 2\pi$$

Pamiętając o (*) i (**) dostaniemy

$$K_1 = 1/N (-t_2 b_1 + t_1 b_2), \quad K_2 = 1/N (m b_1 - n b_2)$$



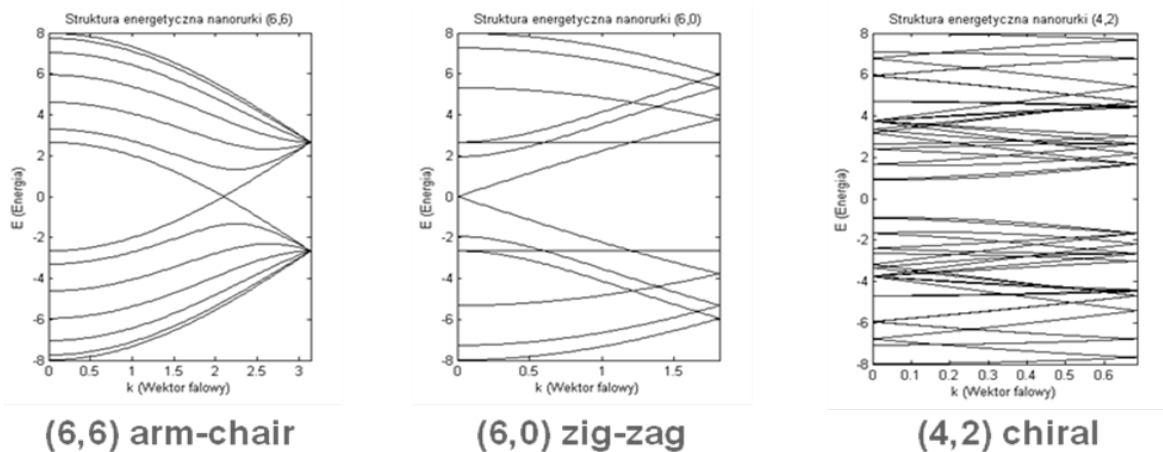
IBZ nanorurki zaznaczone jest odcinkiem $W-W'$

NK_1 jest wektorem sieci odwrotnej grafenu \Rightarrow wektory k różniące się o NK_1 są równoważne

ale μK_1 (dla $\mu = 0, 1, \dots, N-1$) daje N dyskretnych wektorów k (falowych) odpowiadających kwantyzacji ze względu na „periodyczne” warunki brzegowe w C_h ;

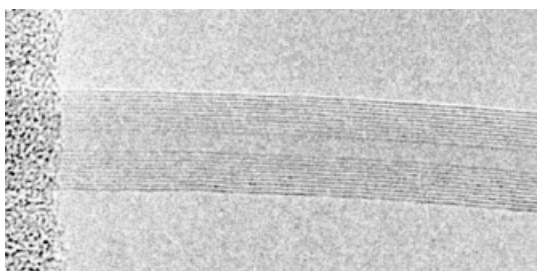
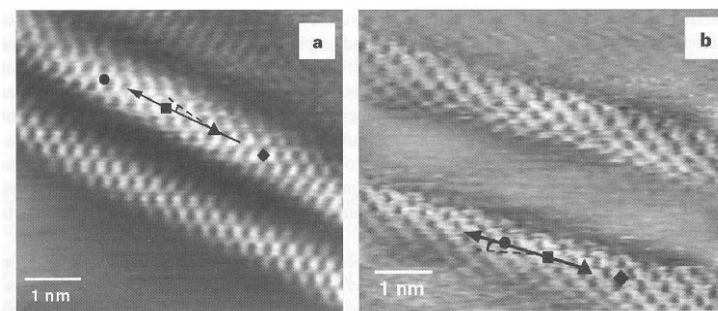
➔ dyskretyzacja każdego 2D pasma grafemu na N jednowymiarowych pasm nanorurki

Struktura pasmowa przykładowych nanorurek

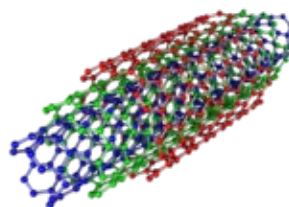
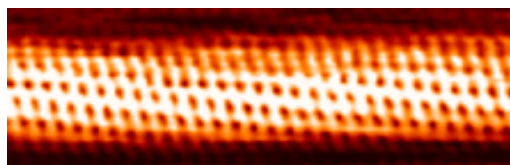


nanorurka (n,m) - gdy $n-m=3l \Rightarrow$ metaliczna
w przeciwnym razie półprzewodnikowa (przerwa energetyczna)
wielkość przerwy zależy od średnicy (od n i m)

Obrazy STM



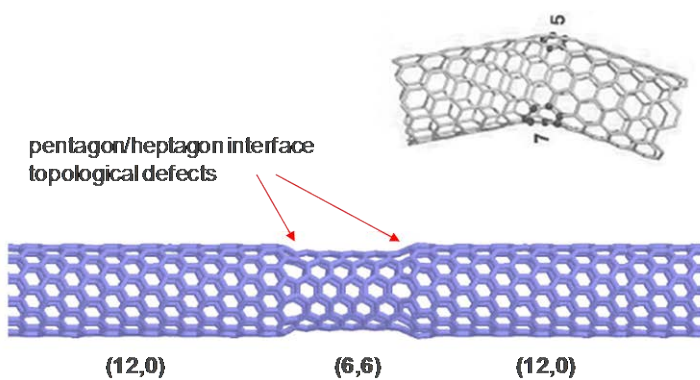
wielościenna



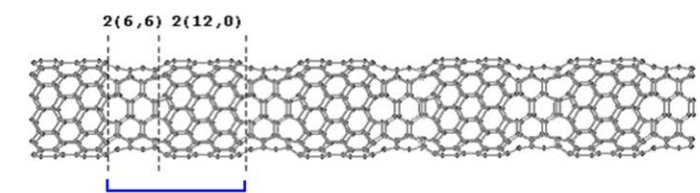
single wall (obrazy STM)

multi-wall (wielościenne) - model

złącza nanorurek



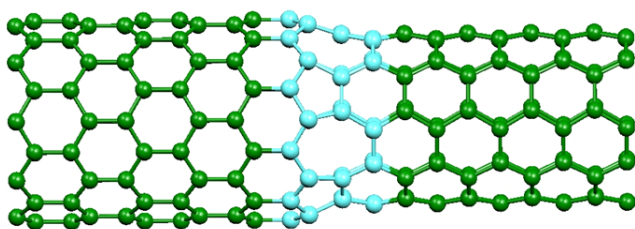
single junction



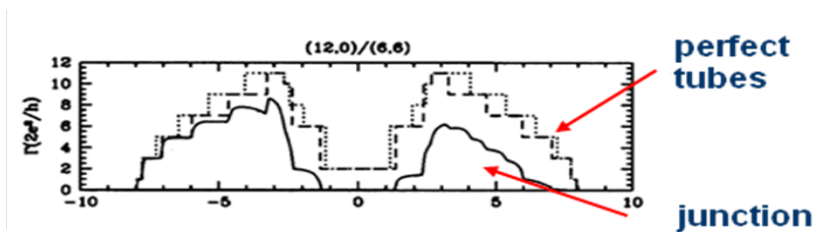
quantum dot

superlattice

Złącza powstają przez wprowadzenie defetów 5, 7, niekiedy 8

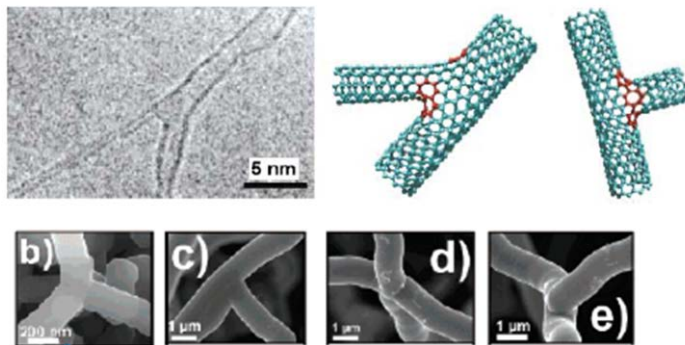


Złącze dwóch nanorurek metalicznych może być nieprzewodzące !
 Przewodność układu złączowego (12,0)/(6,6) ,
 L.Chico, *et.al.*, PRB 54, 2600 (1996)



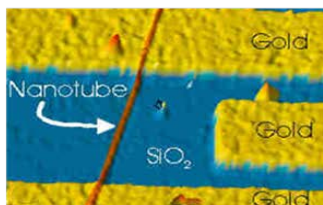
Inne rodzaje złącz

2D and 3D structures



M. Terrones, *et. al.*, PRL 89, 75505 (2002)
 Nano Lett. 7, 570 (2007)

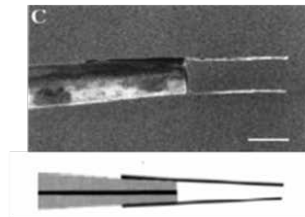
Zastosowania (obecne I przyszłe)



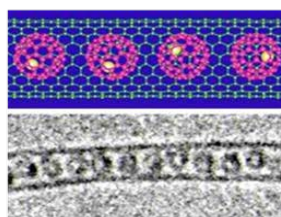
tranzystor
jednoelektronowy



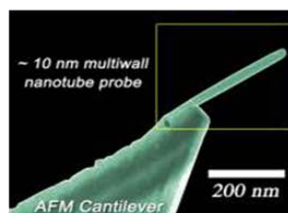
plaskie
wyświetlacze



nano-szczypce



pojemniki na
małe molekuly



końcówki AFM



glukometr