

# Introduktion til kulstofnanorørs båndstruktur og elektromekaniske egenskaber under træk

Specialeopgave i fysik

*Jesper Nissen*

Niels Bohr Institutet,  
Københavns Universitet

Vejledere: Anders Mathias Lunde og Karsten Flensberg

2 . Juni 2005



## Forord

Denne specialeopgave blev skrevet i perioden 2. marts til 2. juni 2005 på Niels Bohr Institutet på Københavns Universitet. Opgaven er på 30 ECTS punkter, og kvalificerer til titlen cand. scient ved Københavns Universitet. Mine specialevejledere var Karsten Flensberg og Anders Mathias Lunde. Jeg ønsker at takke mine vejledere for at give mig denne chance for at afslutte fysikstudiet. Især en kæmpe tak til Anders Mathias Lunde for en uendelig tålmodighed, og en nærmest utrolig sans for detaljen. Jeg vil desuden takke Thomas Sand Jespersen og Kasper Grove-Rasmussen for diskussioner omkring båndstrukturer, og fortolkning af eksperimentelle resultater.

Jeg ønsker at takke min familie, der måtte undvære mig i de tre hårde måneder det tog at skrive denne opgave. En særlig tak til min kone Tina Nissen, der styrede hjemmet og børnene. Tak til Mads Nikolaj Nissen og Rasmus Nissen for tålmodighed med deres trætte far.

Jeg har prøvet at lægge niveauet i specialet på det introduktoriske niveau. Dette medfører, at jeg har inkluderet en del detaljer selv i den indledende teori. Dette burde gøre det muligt for andre fysikstuderende at læse specialet igennem uden at konsultere andre lærebøger. De første par kapitler er en gennemgang af de emner indenfor faststoffysik, som jeg mener er nødvendige for at forstå tightbinding approksimationen og grafits båndstruktur. De sidste to kapitler går i større detalje med kulstofnanorør og deres båndstruktur, og hvad der sker med båndstrukturen under træk.

# Indhold

|                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Forord</b>                                                      | <b>I</b>  |
| <b>1 Introduktion</b>                                              | <b>1</b>  |
| <b>2 Basal teori</b>                                               | <b>2</b>  |
| 2.1 Krystalstruktur . . . . .                                      | 2         |
| 2.1.1 Gitterstruktur . . . . .                                     | 2         |
| 2.1.2 Bravais-gitter . . . . .                                     | 2         |
| 2.1.3 Valg af enhedscelle . . . . .                                | 3         |
| 2.1.4 Det reciprokke gitter . . . . .                              | 3         |
| 2.2 Blochs teorem . . . . .                                        | 5         |
| 2.2.1 Egenskaber for Bloch-tilstande . . . . .                     | 7         |
| 2.3 Tighbinding approksimationen . . . . .                         | 9         |
| 2.3.1 $H_2^+$ -ionen . . . . .                                     | 9         |
| 2.3.2 Tighbinding approksimationen . . . . .                       | 10        |
| 2.4 Enhedscelle med et atom . . . . .                              | 11        |
| 2.5 Enhedscelle med to atomer . . . . .                            | 14        |
| 2.6 Afsluttende bemærkninger om tighbinding approksimationen . . . | 20        |
| <b>3 Energibånd i grafit</b>                                       | <b>21</b> |
| 3.1 Grafits krystalstruktur . . . . .                              | 21        |
| 3.2 Tigh-binding approksimationen . . . . .                        | 22        |
| 3.2.1 Blochfunktionen . . . . .                                    | 23        |
| 3.2.2 Beregning af matrixelementer . . . . .                       | 24        |
| 3.2.3 Egenenergier og egenvektorer . . . . .                       | 25        |
| <b>4 Kulstofnanorør</b>                                            | <b>28</b> |
| 4.1 Kulstofnanorørs krystalstruktur . . . . .                      | 28        |
| 4.1.1 Klassifikation af kulstofnanorør . . . . .                   | 30        |
| 4.1.2 Den translatoriske enhedscelle for kulstofnanorør . . . . .  | 31        |
| 4.1.3 Første Brillouin Zone . . . . .                              | 33        |
| 4.1.4 Den primitive enhedscelle for kulstofnanorør . . . . .       | 33        |
| 4.2 Energibånd i kulstofnanorør . . . . .                          | 36        |

|          |                                                                         |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.1    | Zone-folding approksimationen . . . . .                                 | 36        |
| 4.2.2    | Metal eller halvleder? . . . . .                                        | 37        |
| 4.2.3    | Blochs teorem og den translatoriske enhedscelle . . . . .               | 40        |
| 4.2.4    | Achirale kulstofnanorør . . . . .                                       | 40        |
| 4.2.5    | Båndstruktur for generelt $(n, m)$ kulstofnanorør . . . . .             | 42        |
| 4.3      | Krumningseffekter . . . . .                                             | 44        |
| 4.3.1    | Forskellige værdier for overlapintegralerne . . . . .                   | 44        |
| 4.3.2    | Krumningseffekt i armchair rør . . . . .                                | 45        |
| 4.3.3    | Krumningseffekt i zigzag rør . . . . .                                  | 46        |
| 4.4      | Transportegenskaber . . . . .                                           | 47        |
| 4.5      | Afsluttende kommentar . . . . .                                         | 48        |
| <b>5</b> | <b>Kulstofnanorørs egenskaber under træk</b>                            | <b>50</b> |
| 5.1      | Eksperimentelle resultater . . . . .                                    | 50        |
| 5.2      | Dais forsøg . . . . .                                                   | 53        |
| 5.2.1    | Gaugefaktor for kulstofnanorør . . . . .                                | 53        |
| 5.2.2    | Forsøgsopstilling . . . . .                                             | 53        |
| 5.2.3    | Dai et al.s resultater . . . . .                                        | 54        |
| 5.3      | Overlapintegralets afhængighed af bindingslængden . . . . .             | 55        |
| 5.3.1    | Hamiltonoperatoren . . . . .                                            | 55        |
| 5.3.2    | Første led . . . . .                                                    | 56        |
| 5.3.3    | Andet led . . . . .                                                     | 57        |
| 5.3.4    | Lineær afhængighed . . . . .                                            | 57        |
| 5.4      | Kulstofnanorør som kontinuert medium . . . . .                          | 58        |
| 5.5      | Træk af armchair rør . . . . .                                          | 59        |
| 5.5.1    | Dispersionsrelation for armchair rør ved træk . . . . .                 | 59        |
| 5.5.2    | Bindingslængdernes ændring ved træk af armchair rør . . . . .           | 60        |
| 5.5.3    | Fysisk forståelse af manglende båndgab i armchair rør . . . . .         | 63        |
| 5.6      | Træk af zigzag rør . . . . .                                            | 63        |
| 5.6.1    | Dispersionsrelationen for zigzag rør ved træk . . . . .                 | 64        |
| 5.6.2    | Bindingslængdernes ændring ved træk af zigzag rør . . . . .             | 65        |
| 5.6.3    | Båndgab for zigzag rør . . . . .                                        | 66        |
| 5.7      | Resistansændringen for kulstofnanorør ved træk . . . . .                | 71        |
| 5.7.1    | Udledning af gaugefaktor . . . . .                                      | 71        |
| 5.7.2    | Ladningsbærertætheden for det en-dimensionelle kulstofnanorør . . . . . | 72        |
| 5.7.3    | Resistansændringen for metalliske zigzag rør . . . . .                  | 72        |
| 5.7.4    | Resistansændringen for halvledende zigzag rør . . . . .                 | 73        |
| 5.8      | Afsluttende bemærkninger . . . . .                                      | 76        |
| <b>6</b> | <b>Konklusion</b>                                                       | <b>77</b> |
|          | <b>Referencer</b>                                                       | <b>79</b> |

# Kapitel 1

## Introduktion

Vi vil i dette speciale give en introduktion til tightbinding approksimationen, og hvordan den anvendes til at finde dispersionsrelationen for grafit og kulstofnanorør. Vi vil gennemgå kulstofnanorørs krystalstruktur, og vise eksempler på forskellige kulstofnanorørs båndstruktur. Vi vil vise hvordan det forstås at kulstofnanorør både kan være metalliske og halvledende. Kulstofnanorør har mange potentielle anvendelsesmuligheder, og vi ser i sidste kapitel, at nanorørenes elektromekaniske egenskaber gør, at de blandt andet kan bruges til meget følsomme stress-sensorer.

### Oversigt over kapitlerne i specialet

Vi vil her give en kort introduktion hvad vi skriver i de følgende kapitler.

**Kapitel 2: Basal teori** I dette kapitel giver vi en kort introduktion til faste stoffers krystalstruktur, Blochs teorem og tightbinding approksimationen. Desuden anvender vi tightbinding approksimationen på to forskellige endimensionelle modelsystemer.

**Kapitel 3: Energibånd i grafit** I dette kapitel anvender vi tightbinding approksimationen til at studere båndstrukturen for grafit.

**Kapitel 4: Kulstofnanorør** Vi gennemgår kulstofnanorørs krystalstruktur, og udleder dispersionsrelationerne for de forskellige typer, og studerer deres båndstruktur. Vi viser hvordan man karakteriserer kulstofnanorør som metalliske eller halvledende, og viser betydningen af krumningseffekter for rørenes båndstruktur.

**Kapitel 5: Kulstofnanorørs egenskaber under træk** Vi laver en kort gennemgang af udvalgt litteratur på området. Ved at betragte et kulstofnanorør som et kontinuert medie, udleder vi dispersionsrelationerne for armchair og zigzag rør under træk, og ser hvordan trækket giver båndgab i både metalliske zigzag rør.

# Kapitel 2

## Basal teori

I dette kapitel introducerer vi nogle grundlæggende begreber. Vi gennemgår ganske kort krystalstrukturer, Bloch tilstande, og tightbinding approksimationen og anvender tightbinding approksimationen på simple endimensionelle modelsystemer. Dette vil hjælpe vores forståelse af mere komplicerede systemer i følgende kapitler.

### 2.1 Krystalstruktur

#### 2.1.1 Gitterstruktur

Studiet af krystaller ved hjælp af røntgenstråler har vist, at krystallers struktur kan beskrives ved en gentagelse af identiske strukturelle enheder i en tredimensionel gitterstruktur. Krystalstrukturen kan beskrives som et gitter, med en basis af atomer på gitterpunkterne. Ifølge [3] p. 4, kan gitteret defineres ved tre lineært uafhængige vektorer,  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ , sådan at krystallen ser ens ud, når man ser fra punktet  $\mathbf{r}$ , som når man ser fra punktet

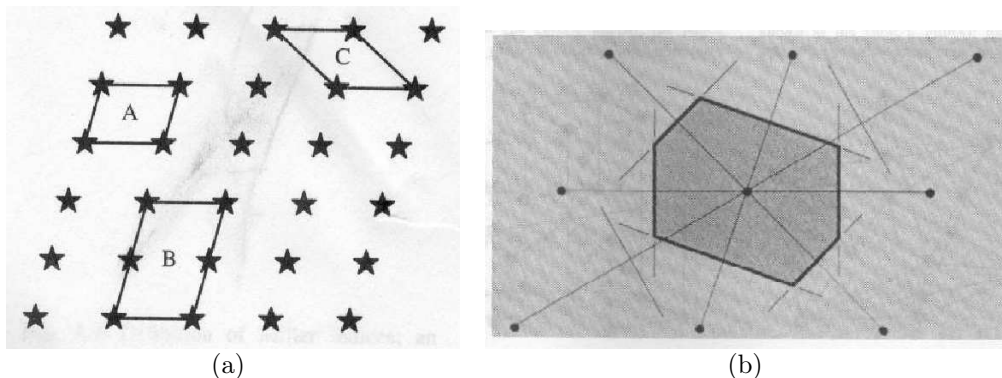
$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad \text{hvor} \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}. \quad (2.1)$$

Vektorerne  $\mathbf{a}_i$  kaldes primitive, når to vilkårlige punkter  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  fra hvilke krystallen ser ens ud, tilfredsstiller (2.1) med passende valg af  $n_i$ . Antallet af dimensioner er lig med antallet af basisvektorer  $\mathbf{a}_i$ .

#### 2.1.2 Bravais-gitter

En definition vi bruger ofte, er den af et Bravais gitter. Der er to ækvivalente definitioner [4] p. 64:

- Et Bravais gitter er et uendeligt gitter af diskrete punkter med et arrangement og orientering, der er nøjagtig den samme, uanset hvilket gitterpunkt man ser gitteret fra.



Figur 2.1: På figur (a) ses en 2-dimensionel krystal med tre forskellige enhedsceller. Cellerne A og C er primitive enhedsceller. På figur (b) ses hvordan den primitive enhedscele kaldet Wigner-Seitz cellen konstrueres. [5]

- Et tredimensionelt Bravais gitter, består af alle punkterne med positionsvektorer  $\mathbf{R}$  af formen

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}, \quad (2.2)$$

hvor vektorerne  $\mathbf{a}_i$  er primitive lineært uafhængige vektorer.

### 2.1.3 Valg af enhedscele

Definitionen af en enhedscele [4] er, at når den translateres gennem alle vektorer i et Bravaisgitter, lige præcis fylder hele krystallen, uden at overlappe eller efterlade huller. For en given krystal er der uendelig mange måder at vælge sin enhedscele på. Den primitive enhedscele er en mindstevolumen enhedscele. På figur 2.1(a) [5] ses en simpel to-dimensionel krystal. Celle B har dobbelt volumen af A og C. Cellerne A og C er eksempler på en primitiv enhedscele. En måde at vælge sin primitive enhedscele, er at centrere den omkring et gitterpunkt. Det ses på figur 2.1(b). Man tegner linjer fra det centrale gitterpunkt, til de nærliggende gitterpunkter. Dernæst tegnes midtnormaler på disse linjer. Det volumen, man definerer på denne måde, kaldes Wigner-Seitz cellen. En primitiv enhedscele kan indeholde et eller flere atomer knyttet til hvert gitterpunkt. Det afhænger af hvordan atomerne er arrangeret i gitterstrukturen. Vi ser senere i afsnittet om tightbinding approksimationen et eksempel på en primitiv og en ikke-primitiv enhedscele, der indeholder to atomer.

### 2.1.4 Det reciprokke gitter

Eftersom ionerne sidder på en regelmæssig facon i en krystal, vil elektroner i krystallen bevæge sig i et periodisk potentiale kaldet krystalpotentialet. Hvis



krystallen er (perfekt) periodisk, skal krystalpotentialet  $U(\mathbf{r})$  på grund af translationsinvariansen i Bravais-gitteret tilfredsstille

$$U(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

for alle Bravais gittervektorer  $\mathbf{R}$ , hvor  $\mathbf{R}$  er defineret i (2.2). Derfor kan vi udtrykke potentialet som en Fourier-række, der på grund af (2.3) har følgende egenskab [5]

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} = U(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

hvor  $\mathbf{K}$  er de reciproke gittervektorer, som vi ønsker at bestemme, og  $V_{\mathbf{K}}$  er Fourierkoefficienterne. Vi kan se, at (2.4) er opfyldt, hvis

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (2.5)$$

hvilket medfører at  $\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2l\pi$ , hvor  $l$  er et heltal. Det reciproke gitter defineres som den mængde af vektorer  $\mathbf{K}$ , der opfylder betingelsen (2.5) for alle  $\mathbf{R}$  i et Bravais-gitter. Vi kan skrive vektoren  $\mathbf{K}$  som en linearkombination af tre lineært uafhængige vektorer:

$$\mathbf{K} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}. \quad (2.6)$$

For at (2.5) skal være opfyldt, ser vi at

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (2.7)$$

Ved hjælp af ovenstående betingelse kan vi i tre dimensioner beregne de tre vektorer  $\mathbf{b}_j$  [4] som

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \text{ og } \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (2.8)$$

I to dimensioner findes basisvektorerne  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  for det reciproke gitter også direkte fra betingelsen (2.7). Vi betragter vektorerne  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  som to akser i planen. Vektorerne  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  må nødvendigvis være linearkombinationer af formen

$$\mathbf{b}_1 = \alpha_1 \mathbf{a}_1 + \beta_1 \mathbf{a}_2 \quad (2.9)$$

$$\mathbf{b}_2 = \alpha_2 \mathbf{a}_1 + \beta_2 \mathbf{a}_2 \quad (2.10)$$

De fire koefficienter  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$  findes ved at opstille fire ligninger med fire ubekendte,

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = 1 \quad (2.11)$$

$$\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_1 = 0 \quad (2.12)$$

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = 0 \quad (2.13)$$

$$\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 = 1, \quad (2.14)$$

udføre prikprodukterne og isolere koefficienterne. Det giver følgende form for basisvektorerne til det reciprokke gitter i to dimensioner:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 a_2^2 - \mathbf{a}_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)}{a_1^2 a_2^2 - (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)^2} \quad (2.15)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 a_1^2 - \mathbf{a}_1(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)}{a_1^2 a_2^2 - (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)^2}, \quad (2.16)$$

hvor  $a_1^2 = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1$ . Wigner-Seitz cellen for det reciprokke gitter kaldes Første Brillouin Zone (FBZ). Vi ser i næste afsnit, hvordan FBZ kommer naturligt ind ved beskrivelsen af Blochs teorem.

## 2.2 Blochs teorem

I den uafhængige elektronapproximation vekselvirker elektroner ikke med hinanden. Uafhængige elektroner, der opfylder en Schrödinger ligning med et periodisk potentiale

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left( \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}), \quad (2.17)$$

kaldes Bloch elektroner. Blochs teorem, der beskriver formen af de stationære tilstande for elektronerne, Bloch-tilstandene  $\psi(\mathbf{r})$ , kan skrives på to ækvivalente måder [4]:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

hvor  $n$  er båndindekset,  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  er en funktion der har periodiciteten af Bravais-gitteret,  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  og  $\mathbf{k}$  er en bølgevektor. For givent  $\mathbf{k}$ , kendetegner  $n$  de uafhængige løsninger til (2.17). Vi ser eksempler på dette senere i kapitlet, når vi ser på endimensionelle modeller. Vi viser nu, at disse to ligninger er ækvivalente.

**2.18 ækvivalent med 2.19:**

Vi udnytter funktionen  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ s periodicitet, og sætter

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.20)$$

ind i (2.18), og vi får

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

hvilket viser (2.19).

**2.19 ækvivalent med 2.18:**

Da  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}))$ , går opgaven ud på at vise at  $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  er periodisk med  $\mathbf{R}$ . Dette ses ved

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

Vi vil nu vise (2.19) først i en dimension og siden i tre dimensioner. Vi laver den rimelige antagelse, at egenskaberne af den krystal vi kigger på, ikke i særlig grad bliver påvirket af eventuelle overfladeeffekter, da krystallen er meget stor. De elektroner vi studerer, vil med stor sandsynlighed befinde sig inde i krystallen, et godt stykke væk fra overfladen. Derfor antager vi, at randeffekter ikke har betydning for elektronernes fysik, og derfor kan vi bruge en periodisk randbetingelse, uden at det får betydning for krystallen. Vi har en 3-dimensionel krystal, med  $N = N_1 N_2 N_3$  enhedsceller, og primitive basisvektorer  $\mathbf{a}_i$ . Hvis vi går  $N_i \mathbf{a}_i$  gange i den ene retning, skal vi komme tilbage til et punkt som er lig med vores udgangspunkt. Således er den periodiske randbetingelse:

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.23)$$

Dette kaldes Born-Von Karmann grænsebetingelsen. Vi introducerer translationsoperatorerne  $T_{\mathbf{a}_i}$ , således at

$$T_{\mathbf{a}_i} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i). \quad (2.24)$$

$H$  er periodisk og kommuterer derfor med  $T_{\mathbf{a}_i}$ , og derfor kan egentilstandene for  $H$  vælges til at være simultane egentilstande for  $T_{\mathbf{a}_i}$ ,

$$T_{\mathbf{a}_i} \psi(\mathbf{r}) = t_{\mathbf{a}_i} \psi(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

$$H \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (2.26)$$

Translationsoperatoren har følgende egenskab;

$$T_{\mathbf{a}+\mathbf{b}} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a} + \mathbf{b}) = T_{\mathbf{a}} \psi(\mathbf{r} + \mathbf{b}) = T_{\mathbf{a}} T_{\mathbf{b}} \psi(\mathbf{r}). \quad (2.27)$$

Derfor vil  $N_i$  applikationer af translationsoperatoren i retningen  $\mathbf{a}_i$  skrives som

$$T_{\mathbf{a}_i} T_{\mathbf{a}_i} \cdots T_{\mathbf{a}_i} \psi(\mathbf{r}) = T_{\mathbf{a}_i + \mathbf{a}_i + \dots + \mathbf{a}_i} \psi(\mathbf{r}) = (T_{\mathbf{a}_i})^{N_i} \psi(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

På grund af dette og (2.23) får vi at

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = (T_{\mathbf{a}_i})^{N_i} \psi(\mathbf{r}) = t_{\mathbf{a}_i}^{N_i} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}), \quad (2.29)$$

hvilket medfører, at enhver egenverdi  $t_{\mathbf{a}_i}$  således er en enhedsrod, og kan skrives som

$$t_{\mathbf{a}_i}^{N_i} = 1 \Leftrightarrow t_{\mathbf{a}_i} = e^{2\pi i \frac{m_i}{N_i}} = e^{ik_i |\mathbf{a}_i|}, \quad m_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1, \quad (2.30)$$

hvor  $m_i$  er et heltal, og vi har defineret den endimensionelle bølgevektor  $k_i$  i  $i$ -retningen som

$$k_i = \frac{2\pi m_i}{|\mathbf{a}_i| N_i}. \quad (2.31)$$

Når vi translaterer bølgefunktionen  $l$  gange i retningen  $\mathbf{a}_i$ , får vi med ovenstående definition af  $k_i$  resultatet;

$$(T_{\mathbf{a}_i})^l \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + l\mathbf{a}_i) = e^{2\pi i \frac{m_i}{N_i} l} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{il\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

hvilket beviser Blochs theorem i en dimension. Dette vil vi generalisere til tre dimensioner. Hvis vi har vektoren  $\mathbf{R}$  givet ved

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.33)$$

og bølgevektoren  $\mathbf{k}$  til

$$\mathbf{k} = m_1 \mathbf{k}_1 + m_2 \mathbf{k}_2 + m_3 \mathbf{k}_3 \quad (2.34)$$

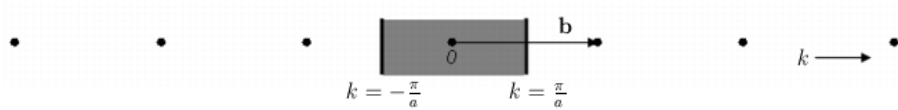
kan vi udnytte (2.27) til at få

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= (T_{\mathbf{a}_1})^{n_1} (T_{\mathbf{a}_2})^{n_2} (T_{\mathbf{a}_3})^{n_3} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= (e^{ik_1 |\mathbf{a}_1|})^{n_1} (e^{ik_2 |\mathbf{a}_2|})^{n_2} (e^{ik_3 |\mathbf{a}_3|})^{n_3} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.35)$$

Vi har hermed bevist Blochs theorem i tre dimensioner. I (2.30) kommer første Brillouin zone naturligt ind som en betingelse på bølgevektoren  $\mathbf{k}$ . Hvis vi lader  $m_i$  løbe fra  $-\frac{N'}{2} + 1, \dots, 0, \dots, \frac{N'}{2}$  får vi FBZ som mængden af bølgevektorer  $\mathbf{k}$ , der har følgende værdier

$$-\frac{\pi}{|\mathbf{a}_i|} < k_i \leq \frac{\pi}{|\mathbf{a}_i|}. \quad (2.36)$$

Vi kan se på figur 2.2 hvordan det reciprokke gitter for en en-dimensionel krystal



Figur 2.2: Reciprokt gitter i 1 dimension. Den reciprokke basisvektor  $\mathbf{b}$  har en længde på  $\frac{2\pi}{a}$ . Det skraverede område er FBZ.

ser ud. Det grå område er Wigner-Seitz enhedscellen for det reciprokke gitter også kaldet FBZ. Grænserne for FBZ findes ved at tegne en vinkelret linje midt på basisvektoren  $\mathbf{b}$  og  $-\mathbf{b}$ .

### 2.2.1 Egenskaber for Bloch-tilstande

I udledningen af Blochs theorem antager vi, at der er translationsinvarians i systemet. Dette har stor betydning, fordi det som en direkte konsekvens medfører, at

Bloch-tilstande ikke møder elektrisk modstand i krystallen. Det gælder for bølgefunktionen, at  $|\psi(\mathbf{r})|^2 = |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2$ , hvor  $\mathbf{R}$  er en Bravaisvektor, hvilket betyder, at der ikke må være større sandsynlighed for at finde elektronen på et specifikt gitterpunkt i krystallen end på et andet. Således vil elektronens vekselvirkning med gitteret ikke betyde en ændring i dens middelhastighed,  $\langle \psi_{\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle$  som er givet ved [4] app. E:

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}). \quad (2.37)$$

I (2.18) blev  $\mathbf{k}$  introduceret som index til bølgefunktionen.  $\mathbf{k}$  kaldes sommetider krystalimpulsen for elektronen. Dette er et kvantetal, og  $\mathbf{k}$  er ikke proportional med elektronens impuls  $\mathbf{p}$  for frie elektroner, da  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  ikke er en egenfunktion af impulsoperatoren:

$$\frac{\hbar}{i} \nabla \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{i} \nabla (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})) = \hbar \mathbf{k} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{\hbar}{i} \nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.38)$$

På grund af at bølgefunktionen adlyder en periodisk randbetingelse, kan vi skrive bølgefunktionen op som en Fourier-række

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.39)$$

hvor  $c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$  er Fourier-koefficienterne, og  $\mathbf{G}$  er en reciprok gittervektor, der er valgt så  $\mathbf{k}$  ligger i FBZ [4] p. 139. Vi ser nu, at for en vilkårlig reciprok gittervektor  $\mathbf{K}$  gælder følgende;

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{K}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\tilde{\mathbf{G}}} c_{\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{G}}} e^{i(\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{G}}) \cdot \mathbf{r}} = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.40)$$

hvor vi har lavet substitutionen  $\tilde{\mathbf{G}} = \mathbf{G} - \mathbf{K}$ . Desuden har vi at

$$H \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

$$H \psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}+\mathbf{K}} \psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}). \quad (2.42)$$

På grund af (2.40) kan vi se på højresiderne af disse to ligninger, at egenenergiene  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  og  $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}$  må være lig med hinanden. Vi har altså netop set, at egentilstande  $\psi_{n\mathbf{k}}(x)$  og egenverdier  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  til (2.17) er periodiske funktioner af  $\mathbf{k}$  i det reciproke gitter, for et givet  $n$ :

$$\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

$$\varepsilon_{n\mathbf{k}+\mathbf{K}} = \varepsilon_{n\mathbf{k}}. \quad (2.44)$$

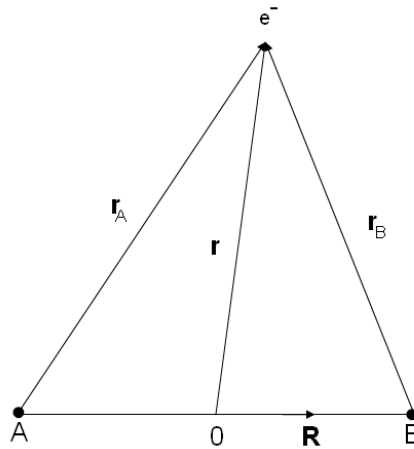
For et givet  $\mathbf{k}$ , kaldes det energiniveau, der er specificeret ved  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ , for et givet  $n$  et energibånd. Vi ser senere, at antallet af energibånd afhænger af antallet af orbitaler i enhedscellen. Faktisk viser det sig, at antallet af energibånd er lig med antallet af orbitaler.

## 2.3 Tightbinding approksimationen

I følgende afsnit viser vi, hvordan man kan finde egenenergiene for simple modelsystemer ved hjælp af tightbinding-approksimationen.

### 2.3.1 $H_2^+$ -ionen

Som sagt vil vi gerne finde egenenergier for forskellige krystaller. En metode til at gøre dette er tightbinding-approksimationen. Som et eksempel på denne fremgangsmåde betragter vi en  $H_2^+$  ion. Vi benytter samme fremgangsmåde som i [9] kap. 4. En  $H_2^+$  består af to protoner og en elektron. Protonerne er placeret i



Figur 2.3: En  $H_2^+$  ion. Protonerne er placeret i punkterne A og B. Koordinatsystemets nulpunkt er midt mellem de to protoner.

punkterne A og B. Vi kan se på figur 2.3, at hvis vi skal finde bølgefunktionen for denne ion, skal den afhænge både af den relative koordinat  $\mathbf{R}$  mellem protonerne, og elektronens koordinat  $\mathbf{r}$  fra midtpunktet mellem protonerne og til elektronen. Vi laver følgende centrale antagelser. Da massen af atomkernerne er meget større end elektronens masse, laver vi approksimationen, at Hamiltonoperatoren for systemet ikke afhænger af de to protoners bevægelse i forhold til hinanden. Det vil sige at i Hamiltonoperatoren for systemet,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_R^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R}. \quad (2.45)$$

hvor  $\mu$  er protonernes masse,  $r_A$  og  $r_B$  er elektronens afstand til henholdsvis protonerne A og B, smider vi leddet  $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_R^2$ , der beskriver protonernes kinetiske energi i forhold til hinanden væk. Dermed er den elektrostatiske frastødning mellem ionerne,  $\frac{e^2}{R}$  en konstant. Dette kaldes Born-Oppenheimer separationen. Hvis afstanden mellem atomerne er meget stor, kan vi vælge en stationær tilstand, hvor

elektronen er bundet til den ene af atomkernerne

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_{1s}(r_A). \quad (2.46)$$

Her angiver  $\psi_{1s}(r_A)$  den normerede bølgefunktion for brintatomet i grundtilstanden  $1s$ . Symmetrien i systemet fortæller os, at vi kan foretage en punktspejling i midtpunktet mellem atomerne. Elektronen kan ikke se forskel på atomerne. Dette betyder, at paritetsoperatoren kommuterer med Hamiltonoperatoren,  $[\mathcal{P}, H] = 0$ . Derfor har de en fælles basis af egentilstande. Derfor skal vi blot skrive egentilstandene til paritetsoperatoren op og bruge disse tilstande til at finde egenenergiene til Hamiltonoperatoren. Der er en lige, også kaldet "gerade", og en ulige, også kaldet "ungerade", egenfunktion til paritetsoperatoren. Egenfunktionerne er superpositioner af de atomare orbitaler;

$$\psi_g(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B)) \quad (2.47)$$

$$\psi_u(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B)). \quad (2.48)$$

De er kun præcise egentilstande for stor afstand mellem protonerne  $|\mathbf{R}|$ , men vi bruger dem alligevel til at beskrive en situation hvor protonerne sidder tæt på hinanden. Denne metode kaldes også Linear Combination of Atomic Orbitals, eller LCAO, da man netop finder egentilstandene til Hamiltonoperatoren som en linearkombination af orbitalerne. Vi finder energiniveauerne for de to tilstande ved at anvende henholdsvis  $\langle \psi_g |$  og  $\langle \psi_u |$  fra venstre på Schrödingerligningen

$$H|\psi_{g,u}\rangle = E_{g,u}(R)|\psi_{g,u}\rangle, \quad (2.49)$$

og disse to energiniveauer ses da at være

$$E_g(R) = \frac{\langle \psi_g | H | \psi_g \rangle}{\langle \psi_g | \psi_g \rangle}, \quad E_u(R) = \frac{\langle \psi_u | H | \psi_u \rangle}{\langle \psi_u | \psi_u \rangle}. \quad (2.50)$$

Det viser sig, at bindingsenergien  $E_g(R)$  har et minimum. Dette betyder, at der er en optimal afstand mellem atomerne, der minimerer energien i systemet, som dermed fører til en stabil tilstand. Denne bølgefunktion kaldes en bindende orbital. Energiniveauet for den ulige tilstand  $\psi_u(\mathbf{r})$  har intet minimum, men er derimod monotont aftagende som funktion af  $R$ . Et atom i denne tilstand vil meget hurtigt gå i stykker i en proton og et brintatom. Denne bølgefunktion kaldes derfor den antibindende orbital. Vi ser i næste afsnit i større detalje, hvordan vi finder egenenergiene for simple modelsystemer.

### 2.3.2 Tightbinding approksimationen

Vi så i forrige afsnit, hvordan vi benyttede en symmetri overfor spejling i et system med to protoner, som en genvej til at finde egentilstandene til Hamiltonoperatoren. Vi kunne nøjes med at finde egentilstandene til paritetsoperatoren,

da denne kommuterer med Hamiltonoperatoren. I tightbinding-approximationen benytter vi os af en translationssymmetri i vores system. Vi har en krystal med translationsinvarians, og ser, at det er tilstrækkeligt at finde egentilstandene til translationsoperatoren, da denne kommuterer med Hamiltonoperatoren.

Vi har en krystal med  $N$  gitterpunkter. Tæt på hvert gitterpunkt kan Hamiltonoperatoren for krystallen approksimeres til Hamiltonoperatoren for et enkelt atom. Desuden antager vi, at de atomare bølgefunktioner er godt lokaliseret, det vil sige overlappet mellem naboatomers bølgefunktioner er tilstrækkelig lille så ovenstående approksimation gælder. Vi så før, at bringer vi to atomer sammen, fører det til to separate energiniveauer. Da hvert atomart niveau giver anledning til et niveau for krystallen, skriver vi  $\psi(x)$  som en linearkombination

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikn} \Psi(x - na), \quad (2.51)$$

hvor vi summerer over de  $N$  gitterpunkter, og  $\Psi(x - na)$  er de atomare orbitaler på hvert gitterpunkt  $na$ , og  $a$  er længden af den primitive basisvektor. Denne opfylder Blochs teorem, hvilket ses ved:

$$\begin{aligned} \psi_k(x + na) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n'} e^{ikan'} \Psi(x - na' + na) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikna} \sum_{n'} e^{ik(n'a - na)} \Psi(x - (n'a - na)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikna} \sum_{\bar{n}} e^{ik\bar{n}a} \Psi(x - \bar{n}a) \\ &= e^{ikna} \psi_k(x), \end{aligned} \quad (2.52)$$

hvor vi med  $n' - n = \bar{n}$  i sidste lighedstegn udnytter, at vi summerer over et periodisk Bravais gitter. I virkeligheden gør de periodiske randbetingelser, at summen i (2.51) er over et uendeligt antal gitterpunkter, men vi nøjes som sagt med at summere over de  $N$  gitterpunkter. Vi vil nu se på to eksempler på anvendelsen af tightbinding-approximationen på endimensionelle systemer, inden vi i næste kapitel går videre til todimensionel grafite.

## 2.4 Enhedscelle med et atom



Figur 2.4: Homogen kæde med afstanden  $a$  mellem atomerne.

Det første eksempel vi kigger på, er en en-dimensionel krystal med enatomig enhedscelle. På figur 2.4 ses en atomar kæde med  $N$  atomer, og afstanden  $a$



mellem atomerne. Bravaisvektoren for gitteret er  $R = na, n \in \mathbb{Z}$ . Det reciproke gitter og FBZ kan ses på figur 2.2. Bølgefunktionen er givet i (2.51). Egenenergiene kan findes ved at starte med Schrödingerligningen:

$$H|\psi_k\rangle = \varepsilon(k)|\psi_k\rangle. \quad (2.53)$$

Vi anvender  $\langle\psi_k|$  på begge sider af lighedstegnet og får vores egenenergi:

$$\varepsilon(k) = \frac{\langle\psi_k|H|\psi_k\rangle}{\langle\psi_k|\psi_k\rangle}. \quad (2.54)$$

Opgaven går således ud på at beregne overlapintegralerne givet i nævneren og tælleren.

### Udregning af nævneren

Vi udregner først nævneren. Her betyder  $\langle\psi_k|\psi_k\rangle = \int_0^{Na} dx \psi_k^*(x) \psi_k(x)$ . Da de atomare orbitaler er små, blot et enkelt gitterpunkt væk, medtager vi kun nærmeste-nabo vekselvirkning. Det medfører en betydelig reduktion i sværhedsgraden af problemet. I vores udregninger bruger vi notationen at  $\Psi(x - na)$  svarer til tilstanden  $|\Psi_n\rangle$ . Nævneren findes ved at indsætte (2.51) i (2.54). Vi får:

$$\begin{aligned} \langle\psi_k|\psi_k\rangle &= \int dx \psi_k^*(x) \psi_k(x) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{ik(n-m)a} \int dx \Psi^*(x - ma) \Psi(x - na) \\ &\simeq \frac{1}{N} \sum_n [1 + e^{ika} \langle\Psi_{n-1}|\Psi_n\rangle + e^{-ika} \langle\Psi_{n+1}|\Psi_n\rangle] \\ &= 1 + 2s_0 \cos(ka), \end{aligned} \quad (2.55)$$

hvor vi kun har medtaget overlap mellem naboorbitaler, det vil sige

$$\int dx \Psi^*(x - ma) \Psi(x - na) = 0 \quad \text{for } m > n \pm 1. \quad (2.56)$$

Overlappet mellem naboorbitaler  $\langle\Psi_{n\pm 1}|\Psi_n\rangle$  kaldes  $s_0$ .

### Udregning af tælleren

Tælleren i (2.54) findes på samme måde til:

$$\begin{aligned} \langle\psi_k|H|\psi_k\rangle &= \int dx \psi_k^*(x) H \psi_k(x) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{mn} \int dx e^{ik(n-m)a} \Psi^*(x - ma) H \Psi(x - na) \\ &\simeq \frac{1}{N} \sum_n [\varepsilon_0 + e^{ika} \langle\Psi_{n-1}|H|\Psi_n\rangle + e^{-ika} \langle\Psi_{n+1}|H|\Psi_n\rangle] \\ &= \varepsilon_0 - 2\gamma_0 \cos(ka), \end{aligned} \quad (2.57)$$

hvor vi benytter samme approksimation som foroven så

$$\int dx \Psi^*(x - ma) H \Psi(x - na) = 0 \quad \text{for } m > n \pm 1. \quad (2.58)$$

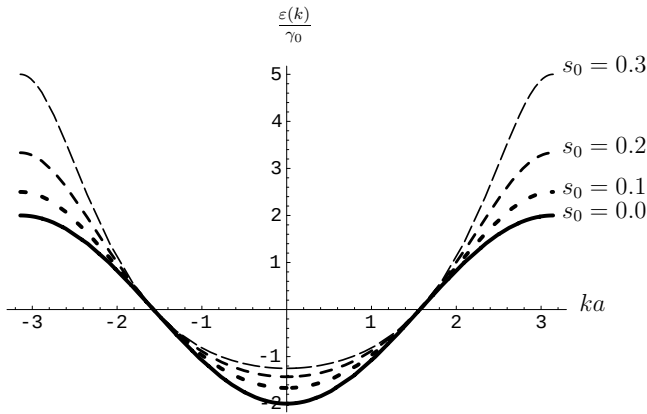
$\gamma_0 > 0$  er matrixelementerne  $-\langle \Psi_{n\pm 1} | H | \Psi_n \rangle$ , og  $\varepsilon_0$  er energien af atomorbitalen.

### Egenenergien for krystallen

Egenenergien er således givet ved dispersionsrelationen:

$$\varepsilon(k) = \frac{\varepsilon_0 - 2\gamma_0 \cos(ka)}{1 + 2s_0 \cos(ka)} \quad \text{for} \quad -\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}. \quad (2.59)$$

Vi plotter energien som  $\frac{\varepsilon(k)}{\gamma_0}$ , som funktion af bølgevektoren  $k$  for skiftende værdier af  $s_0$ . Dette gør at vi får energien i enheder af  $\gamma_0$ . Dette ses i figur 2.5. Vi kan



Figur 2.5: Båndstrukturen ved skiftende værdier af  $s_0$ ,  $\varepsilon_0 = 0$  og  $\gamma_0 = 1$ . Vi plotter  $\frac{\varepsilon(k)}{\gamma_0}$  for at få energien i enheder af  $\gamma_0$ . Vi kan se at uanset værdien af  $s_0$ , er Fermienergien  $\varepsilon_F = 0$  for et halvfylt bånd.

arbejde lidt på dette udtryk for at simplificere det. Da vi mest er interesserede i transportegenskaberne, ser vi på, hvordan vores energibånd ser ud omkring Fermi-niveauet. Som et eksempel på hvordan vi kan finde vores Fermienergi, vælger vi, at hver orbital bidrager med en enkelt elektron, hvilket også er i overensstemmelse med, hvad vi ser i næste kapitel, når vi skal studere grafits elektroniske egenskaber. Der er imidlertid plads til to på grund af elektronens spin. Det betyder, at kun halvdelen af tilstandene er besat, og energibåndet kun er halvfylt. Vi starter med at fylde tilstandene fra laveste energi og op efter. Som vi kan se på figur 2.5, går alle kurver gennem samme punkt på  $k$ -aksen, nemlig  $\varepsilon(k) = 0$ . Vi kan ydermere se, at halvdelen af tilstandene ligger i intervallet  $]-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}]$ . Og da denne halvdel er de besatte tilstande, (de laveste energier), kan vi slutte os til at ved det absolutte nulpunkt i temperatur, er Fermienergien  $\varepsilon_F = 0$ . Vi vælger vores energinulpunkt til at være  $\varepsilon(k) = 0$ . Vi ser, at for små værdier af  $s_0$ , er  $2s_0 \cos(ka) \ll 1$  nær ved Fermienergien. Derfor giver nævneren i brøken kun en lille korrektion til 1, derfor ser vi bort fra overlappet mellem nabo-orbitaler, det

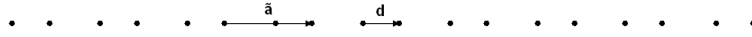
vil sige  $s_0 \simeq 0$ . Det vil sige vi har med en god tilnærmelse at energien er givet ved

$$\boxed{\varepsilon(k) \simeq -2\gamma_0 \cos(ka) \quad \text{for} \quad -\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}.} \quad (2.60)$$

Vi ser på figur 2.5 at  $s_0 \neq 0$  blot modificerer formen af  $-2\gamma_0 \cos ka$ . Det kan iøvrigt ses af (2.60) at båndbredden er proportional med overlap integralet  $\gamma_0$ , hvilket er en typisk egenskab ved tightbinding approksimationen [4] p. 184. Jo mindre overlap, jo mindre afstand mellem største og mindste energi i båndet. Man kan se på figuren at uanset hvilken værdi man vælger af  $s_0$ , har alle kurver samme hældning når kurven passerer  $\varepsilon_k = 0$ . Det medfører på grund af (2.37), at alle elektroner har samme middelhastighed i dette punkt.

## 2.5 Enhedscelle med to atomer

Vi så i det første eksempel, hvordan en enatomig enhedscelle førte til et enkelt energibånd. Vi betragter nu en atomar kæde med en enhedscelle med to atomer. Dette gitter kan opfattes som to subgitter bestående af  $A$  og  $B$  atomer. Som man kan se på figur 2.6, er afstanden mellem to atomer i enhedscellen  $d$ , og afstanden mellem gitterpunkterne er  $\tilde{a}$ . Således er den generelle gittervektor for enhedscellen med to atomer  $R = n\tilde{a}, n \in \mathbb{Z}$ . Krystallen har  $N_e$  enhedsceller. Da krystallen består af to subgitter med atomerne  $A$  og  $B$ , kan vi skrive Blochfunktionen, der er en løsning til (2.17), op som en linearkombination af de to subgitters bølgefunktioner konstrueret af de atomare orbitaler;



Figur 2.6: En-dimensionel kæde med 2-atomig enhedscelle. Afstanden  $d$  mellem atomerne, og afstanden  $\tilde{a}$  mellem gitterpunkterne.

$$\begin{aligned} \psi_k(x) &= \frac{1}{\sqrt{N_e}} \sum_n e^{ikn\tilde{a}} [\alpha_k \Psi(x - n\tilde{a}) + \beta_k \Psi(x - n\tilde{a} - d)] \\ &= \frac{\alpha_k}{\sqrt{N_e}} \sum_n e^{ikn\tilde{a}} \Psi(x - n\tilde{a}) + \frac{\beta_k}{\sqrt{N_e}} \sum_n e^{ikn\tilde{a}} \Psi(x - n\tilde{a} - d) \\ &\equiv \alpha_k \phi_{A,k}(x) + \beta_k \phi_{B,k}(x). \end{aligned} \quad (2.61)$$

Koefficienterne  $\alpha_k$  og  $\beta_k$  bliver bestemt ved den følgende beregning, og  $\phi_{Ak}, \phi_{Bk}$  er de atomare bølgefunktioner for hvert subgitter.  $\Psi$  er normaliseret, så  $|\langle \Psi_A | \Psi_A \rangle|^2 = |\langle \Psi_B | \Psi_B \rangle|^2 = 1$ , så  $\phi_{Ak}, \phi_{Bk}$  er normaliseret, hvis der ses bort fra overlappet mellem gitterpunkter på samme subgitter, det vil sige  $\langle \Psi_A | \Psi_{A+1} \rangle = 0$ . Når vi skal udregne overlapintegralerne, vil overlappet således altid være på et atom i et

andet subgitter. Dette er en medfølge af at vi bruger tightbinding approksimationen. Bølgefunktionen  $\psi_k(x)$  er normaliseret, når  $\alpha_k^2 + \beta_k^2 = 1$ . Vi starter igen med Schrödingerligningen,

$$H\psi_k(x) = \varepsilon_k \psi_k(x). \quad (2.62)$$

Vores opgave er at finde egenenergiene

$$\varepsilon(k) = \frac{\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle}{\langle \psi_k | \psi_k \rangle} \quad (2.63)$$

Da vi kan se, at vores bølgefunktion består af en sum af to bølgefunktioner, er vores strategi at multiplicere (2.62) fra venstre med

$$\phi_{Ak}^*(x) = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \sum_n e^{-ikn\tilde{a}} \Psi^*(x - n\tilde{a}), \quad (2.64)$$

henholdsvis

$$\phi_{Bk}^*(x) = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \sum_n e^{-ikn\tilde{a}} \Psi^*(x - n\tilde{a} - d), \quad (2.65)$$

og derefter integrere over  $x$ . Det giver os de to følgende ligninger:

$$\alpha_k \langle \phi_{Ak} | H | \phi_{Ak} \rangle + \beta_k \langle \phi_{Ak} | H | \phi_{Bk} \rangle = \varepsilon_k (\alpha_k \langle \phi_{Ak} | \phi_{Ak} \rangle + \beta_k \langle \phi_{Ak} | \phi_{Bk} \rangle) \quad (2.66)$$

$$\alpha_k \langle \phi_{Bk} | H | \phi_{Ak} \rangle + \beta_k \langle \phi_{Bk} | H | \phi_{Bk} \rangle = \varepsilon_k (\alpha_k \langle \phi_{Bk} | \phi_{Ak} \rangle + \beta_k \langle \phi_{Bk} | \phi_{Bk} \rangle) \quad (2.67)$$

Vi har nu to ligninger til at bestemme koefficienterne  $\alpha_k$  og  $\beta_k$ . Skriver vi dem på matrixform, ser det således ud:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_k \\ \beta_k \end{pmatrix} = \varepsilon_k \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_k \\ \beta_k \end{pmatrix}, \quad (2.68)$$

hvor de enkelte matrixelementer er givet ved:

$$S_{ij} = \int dx \phi_{i,k}^*(x) \phi_{j,k}(x) \quad (2.69)$$

$$H_{ij} = \int dx \phi_{i,k}^*(x) H \phi_{j,k}(x), \quad (2.70)$$

hvor vi har  $i, j = A, B$ . Vi husker, at vores mål er at finde egenenergiene og koefficienter  $\alpha_k$  og  $\beta_k$ . Hvis vi skriver (2.68) lidt om ved at trække højresiden over på venstresiden, ser vi, at vi får en betingelse på venstresiden, der kan hjælpe os med at gøre detop dette. Vi har

$$\mathbb{H}\mathbb{C} = \varepsilon_k \mathbb{S}\mathbb{C}, \quad (2.71)$$

hvor  $\mathbb{H}$  og  $\mathbb{S}$  er  $2 \times 2$  matricer og  $\mathbb{C}$  er en søjlevektor. Vi trækker højresiden over på venstresiden og får følgende udtryk

$$[\mathbb{H} - \varepsilon_k \mathbb{S}] \mathbb{C} = 0. \quad (2.72)$$

Da vi gerne vil finde andre løsninger end den trivielle, hvor  $\alpha_k = \beta_k = 0$ , må den inverse af matricen  $[\mathbb{H} - \varepsilon_k \mathbb{S}]$  ikke eksistere, da vi ellers ville kunne multiplicere med den på begge sider af lighedstegnet, og få  $\mathbb{C} = 0$ . Det betyder, at determinanten af denne matrix skal være nul [10], eller

$$\det [\mathbb{H} - \varepsilon_k \mathbb{S}] = 0. \quad (2.73)$$

Ved at regne determinanten ud, får vi vores egenenergier og kan bruge disse til at finde vores koefficienter og dermed vores bølgefunktion (2.61). Så for at komme videre skal vi nu beregne matrixelementerne givet i (2.69) og (2.70).

### Matrixelementer $S_{ij}$

Vi medtager kun nærmestenabo-vekselvirkning. Det vil i praksis sige, at vekselvirkningen i princippet altid vil være med et atom i det andet subgitter. Da de to subgitter er ens bortset fra en forskydning i rummet, får vi at  $S_{AA} = S_{BB} = 1$  da;

$$\begin{aligned} S_{AA} &= \frac{1}{N_e} \sum_{m,n} e^{ik\tilde{a}(n-m)} \int dx \Psi^*(x - m\tilde{a}) \Psi(x - n\tilde{a}) \\ &\simeq \frac{1}{N_e} \sum_n \int dx \Psi^*(x - n\tilde{a}) \Psi(x - n\tilde{a}) \\ &= 1. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Vi kan se fra (2.69) at  $S_{AB} = S_{BA}^*$ . Vi skal da blot udregne matrixelementet  $S_{AB}$  på følgende facon:

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \frac{1}{N_e} \sum_{m,n} e^{ik(n-m)\tilde{a}} \int dx \Psi^*(x - m\tilde{a}) \Psi(x - n\tilde{a} - d) \\ &\simeq \frac{1}{N_e} \sum_n [\langle \Psi_{n\tilde{a}} | \Psi_{n\tilde{a}+d} \rangle + e^{-ik\tilde{a}} \langle \Psi_{(n+1)\tilde{a}} | \Psi_{n\tilde{a}+d} \rangle] \\ &= \frac{1}{N_e} \sum_n [s_1 + e^{-ik\tilde{a}} s_2] \\ &= s_1 + e^{-ik\tilde{a}} s_2, \end{aligned} \quad (2.75)$$

hvor vi kun har medtaget overlappet mellem naboorbitaler. Overlapintegralet  $s_1 = \langle \Psi_{n\tilde{a}} | \Psi_{n\tilde{a}+d} \rangle$  er mellem to naboatomer i enhedscellen med den indbyrdes afstand  $d$ . Overlapintegralet  $s_2 = \langle \Psi_{(n+1)\tilde{a}} | \Psi_{n\tilde{a}+d} \rangle$  er mellem to atomer i forskellige subgitter, med den indbyrdes afstand  $\tilde{a} - d$ . Da disse overlapintegraler ses at afhænge af afstande, der generelt ikke kan siges at være ens, er  $s_1 \neq s_2$ . Vi ser sidst i afsnittet på specialtilfældet  $\tilde{a} = 2d$ .

### Matrixelementer $H_{ij}$

Ligesom før medtager vi kun nærmeste nabo vekselvirkninger. Da de to subgitre stadig er ens, får vi at  $H_{AA} = H_{BB} = \varepsilon_0$ , da

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \frac{1}{N_e} \sum_{m,n} e^{ik\tilde{a}(n-m)} \int dx \Psi^*(x - m\tilde{a}) H \Psi(x - n\tilde{a}) \\ &= \frac{1}{N_e} \sum_n \int dx \Psi^*(x - n\tilde{a}) H \Psi(x - n\tilde{a}) \\ &= \varepsilon_0. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Vi kan se fra ligning (2.70) at matrixelementerne  $H_{AB} = H_{BA}^*$ . Således udregner vi blot det ene matrixelement  $H_{AB}$ :

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \frac{1}{N_e} \sum_{m,n} e^{ik\tilde{a}(n-m)} \int dx \Psi^*(x - m\tilde{a}) H \Psi(x - n\tilde{a} - d) \\ &\simeq \frac{1}{N_e} \sum_n [\langle \Psi_{n\tilde{a}} | H | \Psi_{n\tilde{a}+d} \rangle + e^{-ik\tilde{a}} \langle \Psi_{(n+1)\tilde{a}} | H | \Psi_{n\tilde{a}+d} \rangle] \\ &= -\frac{1}{N_e} \sum_n [\gamma_1 + \gamma_2 e^{-ik\tilde{a}}] \\ &= -(\gamma_1 + \gamma_2 e^{-ik\tilde{a}}). \end{aligned} \quad (2.77)$$

Overlapintegralerne  $\gamma_1 = -\langle \Psi_{n\tilde{a}} | H | \Psi_{n\tilde{a}+d} \rangle$  og  $\gamma_2 = -\langle \Psi_{(n+1)\tilde{a}} | H | \Psi_{n\tilde{a}+d} \rangle$  kan, med samme argumentation som foroven, ikke generelt siges at være lig med hinanden.

### Udregning af egenenergier

Ved at sætte de netop udregnede matrixelementer ind i ligning (2.72), får vi følgende udtryk:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 - \varepsilon_k & -(\gamma_1 + \gamma_2 e^{-ik\tilde{a}}) - \varepsilon_k(s_1 + s_2 e^{-ik\tilde{a}}) \\ -(\gamma_1 + \gamma_2 e^{ik\tilde{a}}) - \varepsilon_k(s_1 + s_2 e^{ik\tilde{a}}) & \varepsilon_0 - \varepsilon_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_k \\ \beta_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.78)$$

Som vi så foroven skal følgende betingelsen  $\det[\mathbb{H} - \varepsilon_k \mathbb{S}] = 0$  være opfyldt. Vi skal således løse følgende udtryk:

$$(\varepsilon_0 - \varepsilon_k)^2 - |(\Gamma(k) - \varepsilon_k \Upsilon(k))|^2 = 0, \quad (2.79)$$

hvor  $\Gamma(k) = -(\gamma_1 + \gamma_2 e^{-ik\tilde{a}})$  og  $\Upsilon(k) = s_1 + s_2 e^{-ik\tilde{a}}$ . Vi vælger vores energinulpunkt til at være  $\varepsilon_0 = 0$ , og vi får da,

$$\begin{aligned} \varepsilon_k^2 &= |(\Gamma(k) - \varepsilon_k \Upsilon(k))|^2 \\ &= |\Gamma(k)|^2 + \varepsilon_k^2 |\Upsilon(k)|^2 - \varepsilon_k (\Gamma(k) \Upsilon^*(k) + \Gamma^*(k) \Upsilon(k)) \\ &= |\Gamma(k)|^2 + \varepsilon_k^2 |\Upsilon(k)|^2 - \varepsilon_k (2 \operatorname{Re}(\Gamma(k) \Upsilon^*(k))). \end{aligned} \quad (2.80)$$

Vi har nu en andengradsligning i  $\varepsilon_k$  og dermed to løsninger:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\pm}(k) &= \frac{\pm\sqrt{(2\operatorname{Re}(\Gamma(k)\Upsilon^*(k)))^2 - 4|\Gamma(k)|^2(|\Upsilon(k)|^2 - 1) + 2\operatorname{Re}(\Gamma(k)\Upsilon^*(k))}}{2(|\Upsilon(k)|^2 - 1)} \\ &\simeq \pm\sqrt{|\Gamma(k)|^2},\end{aligned}\tag{2.81}$$

hvor overlapintegralerne igen er approksimeret til at være  $s_i \simeq 0$ . Det forsimples udtrykket for  $\varepsilon_k$  en del, og giver os mulighed for at sammenligne resultatet med resultatet for den 1-atomige enhedscelle. Det giver os det analytiske udtryk for  $\varepsilon_{\pm}(k)$ :

$$\boxed{\varepsilon_{\pm}(k) = \pm\sqrt{\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + 2\gamma_1\gamma_2\cos(k\tilde{a})} \quad \text{for } -\frac{\pi}{\tilde{a}} < k \leq \frac{\pi}{\tilde{a}}.}\tag{2.82}$$

De to egentilstande der svarer til de to egenenergier vil således være:

$$\boxed{\begin{pmatrix} \alpha_k \\ \beta_k \end{pmatrix}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -\frac{\Gamma(k)}{\varepsilon_{k\pm}} \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \mp\frac{\Gamma(k)}{\sqrt{|\Gamma(k)|^2}} \\ 1 \end{pmatrix}.}\tag{2.83}$$

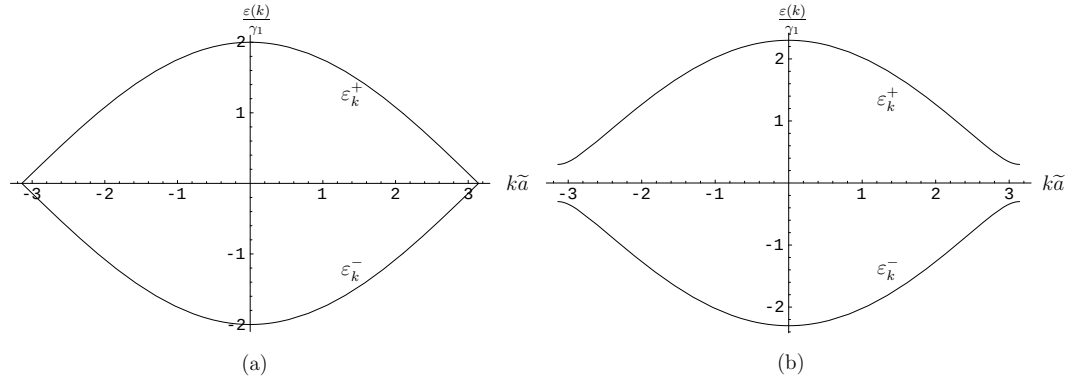
Således får bølgefunktionen følgende form:

$$\boxed{\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \sum_n e^{ikn\tilde{a}} \left[ \mp\frac{\Gamma(k)}{\sqrt{|\Gamma(k)|^2}} \Psi(x - n\tilde{a}) + \Psi(x - n\tilde{a} - d) \right]}\tag{2.84}$$

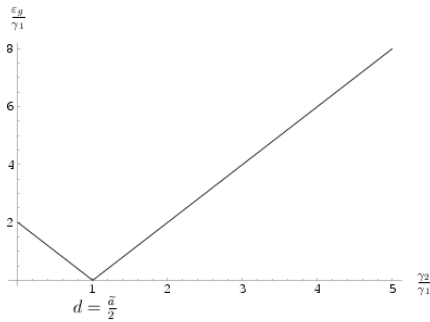
Vi ser, at vores modelsystem har to energibånd. I figur 2.7 plottes dispersionrelationen for energien som  $\frac{\varepsilon(k)}{\gamma_1}$ , for at få energien i enheder af  $\gamma_1$ . Generelt er  $\tilde{a} \neq 2d$ . Det ser vi et eksempel på i figur 2.7(b). Det betyder, at vores endimensionelle krystal er magen til den, der er vist i figur 2.6. Som man kan se på figur 2.7(b), eksisterer der et energibåndgab, når  $\tilde{a} \neq 2d$ . Båndgabets størrelse  $\Delta\varepsilon_g$ , viser sig kun at afhænge af  $\gamma_1 - \gamma_2$ , da ved  $k = \frac{\pi}{\tilde{a}}$ :

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_g &= \varepsilon_+\left(\frac{\pi}{\tilde{a}}\right) - \varepsilon_-\left(\frac{\pi}{\tilde{a}}\right) \\ &= 2\sqrt{\gamma_1^2 + \gamma_2^2 - 2\gamma_1\gamma_2} \\ &= 2\sqrt{(\gamma_1 - \gamma_2)^2} \\ &= 2|\gamma_1 - \gamma_2|,\end{aligned}\tag{2.85}$$

hvilket ses på figur 2.8. Nulpunktet for denne graf er i  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = 1$ , hvilket betyder at overlapintegralerne er lige store, hvilket så igen betyder at  $d = \frac{\tilde{a}}{2}$ . Dette betyder, at når vi har lige lang afstand mellem atomerne i kæden, er der intet båndgab. Det kan ses i (2.77) at størrelsen af overlapintegralerne  $\gamma_i$  afhænger af afstanden mellem atomerne. Jo længere vi fjerner os fra den homogene atomare kæde med



Figur 2.7: Figuren illustrerer hvad der sker når vi bevæger os væk fra den etatomige enhedscelle. På figur (a) er afstanden mellem atomerne  $\tilde{a} = 2d$ . Det betyder, at krystallen grafen beskriver, er identisk med den endimensionelle krystal med etatomig enhedscelle. Plottet er lavet for værdierne  $s_1 = s_2 = 0$  og  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = 1$ . På figur (b) er  $\tilde{a} \neq 2d$ . Vi har nu en toatomig enhedscelle, og det medfører, at der kommer et energibåndgab. Plottet er lavet for værdierne  $s_1 = s_2 = 0$ ,  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = 1, 3$ .



Figur 2.8:  $\frac{\varepsilon_g}{\gamma_1}$  er plottet som funktion af  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ . Figuren viser os, at båndgabet forsvinder, når der er lige lang afstand mellem atomerne i den endimensionelle krystal.

1-atomig enhedscelle, jo længere der bliver mellem de 2-atomige enhedsceller, jo større bliver energibåndgabet.

Dispersionsrelationen der er vist i figur 2.7(a), gælder for specialtilfældet, hvor afstanden  $\tilde{a} = 2d = 2a$ . Det betyder, at det beskrevne gitter her, er magen til det første eksempel, blot med bølgevektor  $R = n\tilde{a} = 2na$ . I stedet for den primitive enhedscelle med 1 atom, bruges der her en ikke-primitiv enhedscelle med 2 atomer. Men hvis dette gitter er fysisk magen til det, der er beskrevet før,



hvorfor er figur 2.7(a) så ikke magen til figur 2.5? Det er den ikke, fordi  $R = 2na$ . Enhedscellen indeholder 2 atomer. Det medfører, at Første Brillouin Zone bliver halveret, og man ser to energibånd. Men energibåndet for gitteret med den 1-atomige enhedscelle, kan flyttes fra  $]-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$  til  $]-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}]$ . Så vil det være magen til det, der er på figur 2.7(a). Så vi kommer til den interessante konklusion, at valget af enhedscelle, har en direkte virkning på udseendet af båndstrukturen, men selvfølgelig ikke på krystallens fysiske egenskaber, som den beskriver.

## 2.6 Afsluttende bemærkninger om tighbinding approksimationen

Vi har i dette kapitel gennemgået den grundlæggende teori, der kan hjælpe os til at komme nemmere igennem de næste kapitler. Vi har set, hvordan man for simple modelsystemer kan udregne egenenergier og finde egenfunktioner til Hamiltonoperatoren. Vi kom i afsnittet om Blochs teorem med en påstand om at antallet af orbitaler i enhedscellen er lig med antallet af energibånd. Vi har nu set at en toatomig enhedscelle, medfører eksistensen af to energibånd. Hvis vi forestiller os en krystal, hvor vi har en enhedscelle med  $f$  orbitaler, ville  $\mathbb{H}$  og  $\mathbb{S}$  være  $f \times f$  matricer, og ligning (2.73) ville give os  $f$  egenenergier.

# Kapitel 3

## Energibånd i grafit

Vi vil gerne studere energibåndstrukturen i kulstofnanorør. Et enkeltvægget kulstofnanorør kan opfattes som et 2-dimensionelt grafitlag, der er foldet sammen på den ene led for at give et cylindrisk grafitlag. Derfor vil vi starte med at beskrive grafits fysiske struktur og beregne båndstrukturen for grafit ved hjælp af tight-binding approksimationen.

### 3.1 Grafits krystalstruktur

Grafit består af lag af kulstofatomer, der er bundet sammen i en todimensionel gitterstruktur. De enkelte lag bindes sammen af svage Van der-Waals kræfter. Afstanden mellem de enkelte lag i grafit er omkring  $3,35\text{\AA}$  [6], hvilket er meget større end den interatomare afstand imellem to kulstofatomer, som er  $a_{c-c} = 1,42\text{\AA}$ . Kulstofatomerne i et enkelt to-dimensionelt lag af grafit, er arrangeret i en hexagonal struktur, som vist på figur 3.1(a). Krystalstrukturen kan repræsenteres som et Bravaisgitter med en toatomig basis. Atomerne  $A$  og  $B$  i enhedscellen er forbundet af  $\mathbf{d} = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$ , hvor de to basisvektorer  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ , er

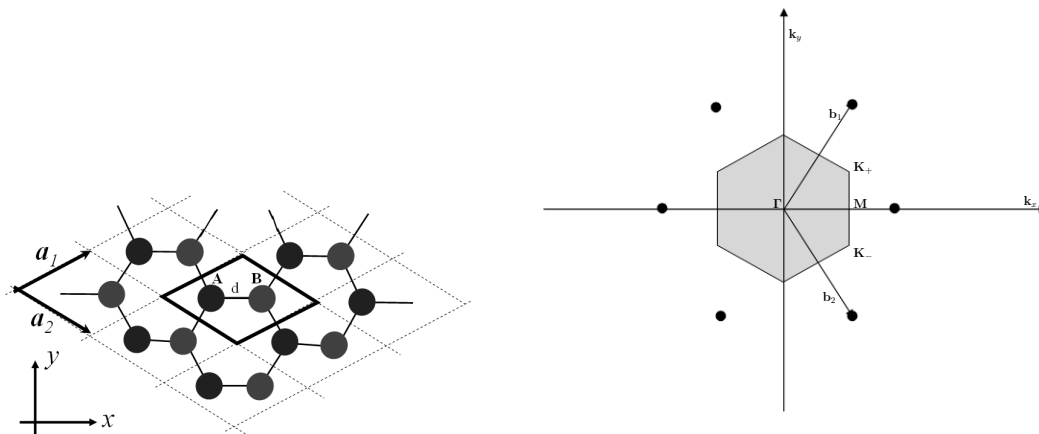
$$\mathbf{a}_1 = a \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = a \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Vi introducerer her  $a$ , som er  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 2,46\text{\AA}$ . Gitteret kan opfattes som to subgitter med enatomige enhedsceller bestående af henholdsvis  $A$  og  $B$  atomer. Bravaisvektorerne for de to atomer  $A$  og  $B$  er

$$\mathbf{R}_A = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{R}_B = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + \mathbf{d}, \quad n_1, n_2 \in \mathbb{Z}. \quad (3.2)$$

For at finde de reciprokke gittervektorer, bruger vi formlerne (2.15) og (2.16). Det giver os følgende form for basisvektorerne  $\mathbf{b}_1$  og  $\mathbf{b}_2$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{1}{a} \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \\ 2\pi \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{1}{a} \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \\ -2\pi \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$



Figur 3.1: Figuren til venstre er kopieret fra [8]. På figuren til venstre ses krystalstrukturen for grafit. Enhedscellen er markeret med fed, og indeholder atomerne  $A$  og  $B$ . Afstanden mellem dem er  $d$ . På figur til højre ses det reciproke gitter, og de to basisvektorer  $\mathbf{b}_1$  og  $\mathbf{b}_2$ , der udspænder det. FBZ findes ved at tegne linjer fra  $\mathbf{k} = 0$  til de nærmest liggende gitterpunkter, og tegne midtnormaler på disse linjer. Arealet der omslutes af alle midtnormaler er FBZ. Det ses her som gråmarkeret. Senere ser vi, at dispersionsrelationen bliver plottet gennem punkterne  $\Gamma$ ,  $K$  og  $M$ .

Man kan se på figur 3.1(b), hvordan de reciproke basisvektorer udspænder det reciproke gitter, og hvordan FBZ ser ud. FBZ er hexagonal, med  $\Gamma$  som origo,  $M$  som midtpunkt på siderne, og  $K_{\pm}$  som punktet ved hjørnerne af hexagonen. Der er seks hjørner af hexagonen, men da de to punkter  $K_{\pm}$  kan forskydes til de andre fire hjørner ved hjælp af de reciproke basisvektorer, er de resterende fire hjørnepunkter ækvivalente med  $K_{\pm}$ . Der er 6 elektroner i et kulstofatom. De seks elektroner besætter  $1s$ ,  $2s$  og  $2p$  atomare orbitaler [6] (p. 5). To stærkt bundne kerneelektroner besætter  $1s^2$ -orbitalen, imens de 4 valenselektroner ikke er så stærkt bundet til atomkernen som kerneelektronerne. I grafit vil de tre af valenselektronerne danne stærke bindinger med naboatomer i planen. Deres atomare orbitaler vil være hybridiseret i en  $sp^2$  orbital. Da de indgår i bindingerne med andre atomer, vil de være stærkt bundne elektroner. En enkelt elektron befinder sig i en  $2p_z$ -orbital. Denne orbital står vinkelret på planen, og er ikke så stærkt bundet til det enkelte kulstofatom som de andre. De stærkt bundne elektroner vil have energibånd der ligger lavere end  $p_z$  orbitalen. De stærkt bundne elektroners energibånd vil være helt fyldte, og vil således ikke bidrage til konduktiviteten. Således vil vi kun  $2p_z$  orbitalen i vores beregning af grafits energibånd.

## 3.2 Tight-binding approksimationen

P. R. Wallace publicerede i 1947 [11] en beregning af båndstrukturen for grafit, med den motivation at forstå den elektriske konduktivitet. Så langt vil vi ikke gå i dette kapitel, men vi vil lave en tight-binding approksimation af grafits

energibånd. Vores fremgangsmåde følger den beskrevet i [6]. I forrige kapitel undersøgte vi en endimensionel krystal med en toatomig basis, og fremgangsmåden her er den samme på nær få detaljer.

### 3.2.1 Blochfunktionen

Da grafit kan beskrives som bestående af to subgitter med atomerne  $A$  og  $B$ , kan vi ligesom i forrige kapitel skrive bølgefunktionen, der er en løsning til (2.17), op som en linearkombination af to subgitters funktioner. Hvis  $N$  er antallet af enhedsceller i grafit,  $\mathbf{R}_A$  er gittervektoren for  $A$ -atomerne, og  $\mathbf{d}$  er afstanden mellem  $A$  og  $B$  atomerne får vi:

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} (\alpha_{\mathbf{k}} \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \beta_{\mathbf{k}} \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{d})) \\ &= \frac{\alpha_{\mathbf{k}}}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \frac{\beta_{\mathbf{k}}}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{d}) \\ &= \alpha_{\mathbf{k}} \phi_{A\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \beta_{\mathbf{k}} \phi_{B\mathbf{k}}(\mathbf{r}).\end{aligned}\tag{3.4}$$

Vi skal igen bestemme koefficienterne  $\alpha_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}}$ , og  $\phi_{A\mathbf{k}}, \phi_{B\mathbf{k}}$  er de atomare bølgefunktioner på hvert subgitter. Vi har samme normaliseringsbetingelser som før, så vores bølgefunktioner  $\Psi$  er normaliseret, så  $|\langle \Psi_A | \Psi_A \rangle|^2 = |\langle \Psi_B | \Psi_B \rangle|^2 = 1$ , så  $\phi_{A\mathbf{k}}, \phi_{B\mathbf{k}}$  er normaliseret, hvis der ses bort fra overlappet mellem gitterpunkter på samme subgitter.

Når vi kigger på ligning (3.4), ser vi en stor lighed med ligning (2.61). Den beskrev den 1-dimensionelle krystal med en 2-atomig enhedscelle. Forskellen er at vi nu arbejder i to dimensioner, hvilket medfører flere nærmestebo atomer, men fremgangsmåden for at udregne energibåndene til grafit, følger slavisk fremgangsmåden ved den 1-dimensionelle krystal. Vi forventer således, at vi vil få to energibånd på grund af den 2-atomige enhedscelle. Vi multiplicerer igen Schrödingerligningen med  $\phi_{A\mathbf{k}}^*$  henholdsvis  $\phi_{B\mathbf{k}}^*$  fra venstre side, og integrerer derefter over rummet. De resulterende to ligninger skrives på matrixform,

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{\mathbf{k}} \end{pmatrix},\tag{3.5}$$

hvor de enkelte matrixelementer i vores  $2 \times 2$  matricer er givet ved:

$$S_{ij} = \int d\mathbf{r} \phi_{i,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\tag{3.6}$$

$$H_{ij} = \int d\mathbf{r} \phi_{i,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) H \phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\tag{3.7}$$

hvor vi har  $i, j = A, B$ .

### 3.2.2 Beregning af matrixelementer

Vores arbejde simplificeres af, at vi kun medtager nærmestenabo vekselvirkning i udregningen af matrixelementerne. Reich et al. [13] har lavet tight-binding approksimationen mere præcis ved at medtage vekselvirkninger med op til tredjennærmeste nabo, hvilket medfører ekstra overlapintegraler i matrixelementerne (3.6) og (3.7). Fordelen ved kun at medtage nærmestenabo vekselvirkning er, at det resulterer i en simpel formel for grafits båndstruktur. Men desværre beskriver denne metode ikke dispersionsrelationen præcist i hele FBZ, især ikke ved  $M$ -punkterne. Ulempen ved at medtage op til tredjennærmestenabo vekselvirkning er, at formelen for dispersionsrelationen bliver mere kompliceret, men til gengæld beskrives båndstrukturen i større overensstemmelse med avancerede numeriske beregninger [13, 1]. Begge metoder beskriver dog dispersionsrelationen stort set ens ved Fermi-niveauet. Dette betyder at vi kan bruge nærmestenabo approksimationen med god samvittighed, da transportegenskaberne for grafit netop gives ved båndstrukturen omkring Fermi-niveauet.

#### Matrixelementer $S_{ij}$

Elementerne  $S_{AA}$  og  $S_{BB}$  indebærer kun integration over et enkelt atom, da vores nærmestenabo approksimation siger, at vi skal se bort fra overlappet mellem gitterpunkter på samme subgitter. Approksimationen siger også at

$$S_{AA} = S_{BB} = 1. \quad (3.8)$$

Vi kan se på figur 3.1, at matrixelementet  $S_{AB}$  vil medføre overlapintegraler på grund af 3  $A$  naboatomer relativt til et  $B$  atom. Vi kan se fra ligning (3.6), at  $S_{AB} = S_{BA}^*$ . Således er matrixelementet  $S_{AB}$ :

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}'_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'_A - \mathbf{R}_A)} \int d\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_A - \mathbf{d}) \\ &\simeq \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}'_A} \left[ \langle \Psi_{\mathbf{R}'_A} | \Psi_{\mathbf{R}'_A + \mathbf{d}} \rangle + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} \langle \Psi_{\mathbf{R}'_A + \mathbf{a}_1} | \Psi_{\mathbf{R}'_A + \mathbf{d}} \rangle + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} \langle \Psi_{\mathbf{R}'_A + \mathbf{a}_2} | \Psi_{\mathbf{R}'_A + \mathbf{d}} \rangle \right] \\ &= s_0 [1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2}] \\ &\equiv s_0 \Upsilon(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (3.9)$$

hvor integralet  $s_0 = \langle \Psi_{\mathbf{R}'_A} | \Psi_{\mathbf{R}'_A + \mathbf{d}} \rangle$  er ens for de tre overlap på grund af krystallens symmetri, og hvor vi har indført funktionen  $\Upsilon(\mathbf{k}) = [1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2}]$ .

### Matrixelementer $H_{ij}$

Subgitrene for  $A$  og  $B$  atomerne er ens, og derfor er  $H_{AA} = H_{BB}$ , og vi har på grund af nærmestenabo approksimationen, at

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}'_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}'_A)} \int d\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_A) H \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \varepsilon_0, \quad (3.10)$$

hvor  $\varepsilon_0$  er  $2p_z$ -orbitalens energi. Desuden gælder  $H_{AB} = H_{BA}^*$ , hvilket ses fra ligning (3.7). Der er igen tre bidrag fra naboatomer, og vi får

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}'_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'_A - \mathbf{R}_A)} \int d\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) H \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_A - \mathbf{d}) = -\gamma_0 \Upsilon(\mathbf{k}), \quad (3.11)$$

hvor integralet  $-\gamma_0$  er ens for de tre overlap. Værdierne af matrixelementerne er både fundet eksperimentelt og ved hjælp af variationsregning m.m. til  $\gamma_0 \simeq 3.0\text{eV}$  og  $s_0 \simeq 0.1$  [12, 13, 14, 18].

### 3.2.3 Egenenergier og egenvektorer

Vi har nu fundet matrixelementerne i (3.5). Vi trækker højre siden over på venstre side og får

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 - \varepsilon_{\mathbf{k}} & -(\gamma_0 + s_0 \varepsilon_{\mathbf{k}}) \Upsilon(\mathbf{k}) \\ -(\gamma_0 + s_0 \varepsilon_{\mathbf{k}}) \Upsilon^*(\mathbf{k}) & \varepsilon_0 - \varepsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Dette udtryk gør os nu istand til at finde vores egenenergier. For at finde de ikke trivielle løsninger skal determinanten af matricen på venstre side være 0. Det giver os følgende andengradsligning i  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ :

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 (1 - s_0^2 |\Upsilon(\mathbf{k})|^2) + \varepsilon_{\mathbf{k}} (-2\gamma_0 s_0 |\Upsilon(\mathbf{k})|^2 - 2\varepsilon_0) + \varepsilon_0^2 - \gamma_0^2 |\Upsilon(\mathbf{k})|^2 = 0. \quad (3.13)$$

Vi får således to egenenergier  $\varepsilon^\pm(\mathbf{k})$ . Dette var også tilfældet for den 1-dimensionelle krystal med to atomer i enhedscellen, og hvad vi forventer af et system med to atomer i enhedscellen. Vi finder løsningerne til andengradsligningen på følgende måde:

$$\varepsilon^\pm(\mathbf{k}) = \frac{2(\varepsilon_0 \pm \gamma_0 \sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2})(1 \pm s_0 \sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2})}{2(1 - s_0 \sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2})(1 + s_0 \sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2})}. \quad (3.14)$$

Omskrevet bliver de to energier

$$\boxed{\varepsilon_{\mathbf{k}}^+ = \frac{\varepsilon_0 + \gamma_0 \sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2}}{1 - s_0 \sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2}}, \quad \text{og} \quad \varepsilon_{\mathbf{k}}^- = \frac{\varepsilon_0 - \gamma_0 \sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2}}{1 + s_0 \sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2}}.} \quad (3.15)$$

Det giver os vores to egenvektorer:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -\frac{(\gamma_0 + s_0 \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pm}) \Upsilon(\mathbf{k})}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pm}} \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \mp \frac{\Upsilon(\mathbf{k})}{\sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2}} \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

Vi kan sætte disse koefficienter ind i ligning (3.4) og få formen for vores Bloch tilstande. Vi kan se, at de opnåede egenenergier og egenvektorer minder en del om det opnåede for den endimensionelle krystal, hvilket ikke kan overraske, da den eneste forskel indtil videre har været et ekstra overlapintegral, på grund af et ekstra naboatom. Overlapintegralerne har dog her samme værdi, da afstanden mellem naboatomerne er den samme, hvilket jo ikke var tilfældet ved den toatomige enhedscelle i den endimensionelle krystal. Ved at bruge koordinaterne for vektorerne  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  givet i ligning (3.1), og huske at funktionen  $\Upsilon(\mathbf{k})$  er givet ved:

$$\Upsilon(\mathbf{k}) = 1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2}, \quad (3.17)$$

kan vi finde  $\sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2}$  til

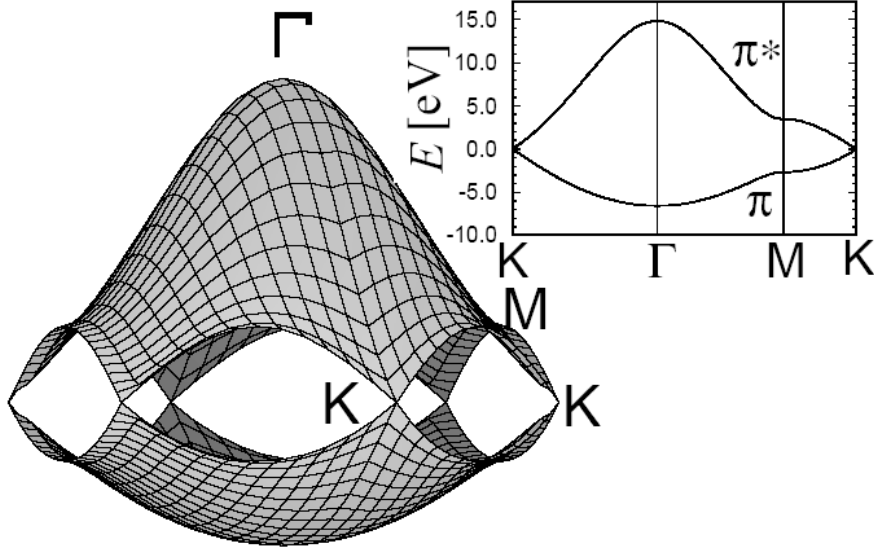
$$\begin{aligned} \sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2} &= \sqrt{\Upsilon^*(\mathbf{k}) \Upsilon(\mathbf{k})} \\ &= \sqrt{3 + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2))} \\ &= \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2} k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{1}{2} k_y a\right)}, \end{aligned} \quad (3.18)$$

hvor vi har brugt  $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} = 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})$ , og de trigonometriske identiteter  $\cos(x - y) + \cos(x + y) = 2 \cos(x) \cos(y)$  og  $\cos(2x) = 2 \cos^2(x) - 1$ .

I figur 3.2 til venstre kan vi se dispersionsrelationen, hvor det øverste bånd beskriver den antibindende orbital, og det nederste bånd beskriver den bindende orbital. Båndene rører hinanden i 6  $K$  punkter, som alle ligger ved hjørnerne af den hexagonale FBZ. Disse 6 punkter ligger ved Fermioverfladen, det vil sige Fermienergien  $\varepsilon_F = \varepsilon(\mathbf{K})$ . At Fermi-niveauet ligger der, skyldes at hver enkelt orbital er besat med en elektron, men der er plads til to på grund af elektronens spin, så kun halvdelen af alle tilstande vil være besat. Ved det absolutte nulpunkt i temperatur, er det nederste energibånd  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^-$  fuldstændigt besat, så vi vil få  $\varepsilon_{\mathbf{k}_F}^- = \varepsilon_{\mathbf{k}_F}^+$ , og man kan da se fra (3.15), at Fermienergien er  $\varepsilon_F = \varepsilon_0$ . Da båndgabet i punktet  $K$  er 0, kaldes grafit en zero-gap semiconductor [6]. Figuren til højre i figur 3.2 viser et udsnit af dispersionsrelationen gennem punkterne  $\Gamma$ ,  $M$  og  $K$ . Vi kan på begge figurer se, at  $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k})$  har globalt maximum/minimum i midten af FBZ i punktet  $\Gamma$ , så båndbredden findes ved  $\varepsilon_b(\mathbf{k}) = \varepsilon_+(\Gamma) - \varepsilon_-(\Gamma)$ .

Vi vil nu lave nogle approksimationer, og udlede en mere simpel form af (3.15). Ved at se på figur 3.1 og bruge de reciproke basisvektorer, kan vi finde koordinaterne for punkterne  $\mathbf{K}_{\pm}$  til

$$\mathbf{K}_{\pm} = \frac{1}{a} \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \\ \pm \frac{2\pi}{3} \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$



Figur 3.2: Til venstre ses dispersionsrelationen for grafit i FBZ med værdierne  $\varepsilon_0 = 0$ ,  $\gamma_0 = 3.033\text{eV}$  og  $s = 0.129$ . Den øvre halvdel er  $\varepsilon_+(\mathbf{k})$ , og den nedre halvdel er  $\varepsilon_-(\mathbf{k})$ . Det bør bemærkes at båndgabet ved punkterne  $K$  er 0, og dermed er grafit et semimetal. Den lille indskudte graf viser et udsnit af dispersionsrelationen gennem punkterne  $\Gamma$ ,  $M$  og  $K$ . Her svarer  $\pi^*$  til  $\varepsilon_+(\mathbf{k})$ , og  $\pi$  svarer til  $\varepsilon_-(\mathbf{k})$ . Her ses det tydeligt at båndbredden findes i punktet  $\Gamma$ . Begge figurer taget fra [6].

Hvis vi sætter et af disse punkter ind i (3.18) kan vi direkte se at  $\sqrt{|\Upsilon(\mathbf{K}_\pm)|^2} = 0$  i disse punkter. Vi kan således se, at tæt ved Fermi-niveauet bliver funktionen  $\sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2}$  meget lille. Således kan vi se bort fra nævneren i (3.15), da denne vil være meget tæt på 1 for  $s_0 = 0, 1$ . Så vi approksimerer overlapintegralerne til at være  $s_0 = 0$ . Denne approksimation blev først brugt af Slater og Koster i 1954 [19]. Vi vælger vores energinulpunkt til at være  $\varepsilon_0 = 0$ , og vi får da egenenergiene til at være

$$\boxed{\varepsilon_{\mathbf{k}\pm} = \pm \gamma_0 \sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2}} \quad (3.20)$$

Vi ser, at vi har fået to symmetriske dispersionsrelationer. Vi genkender resultatet fra første kapitel, at båndbredden er proportional med størrelsen af  $\gamma_0$ . Hvis vi sætter  $k_x = k_y = 0$  ind i (3.18), (svarer til punktet  $\Gamma$ ), får vi båndbredden til  $6\gamma_0$ . Båndgabet i punktet  $M$  er  $2\gamma_0$ .

Vi har nu udregnet båndstrukturen for grafit ved hjælp af tight-binding approksimationen. Vi har set, at der i udregningerne, ikke var stor forskel fra det endimensionelle tilfælde til det todimensionelle tilfælde. Vi kan nu gå videre og kigge på kulstofnanorørs båndstruktur.



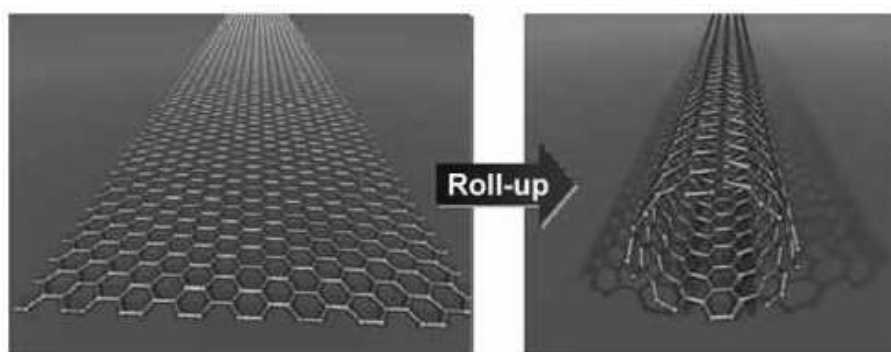
# Kapitel 4

## Kulstofnanorør

Vi har nu undersøgt et to-dimensionelt grafitlags struktur og beregnet dispersionsrelationen. I dette kapitel vil vi studere opbygningen af kulstofnanorør og bruge resultatet fra forrige kapitel til at approksimere dispersionsrelationen for enkeltvæggede kulstofnanorør.

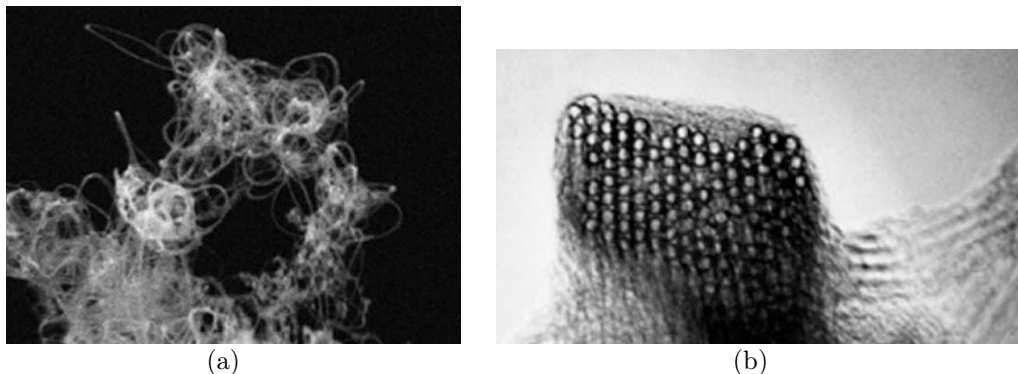
### 4.1 Kulstofnanorørs krystalstruktur

Som sagt i forrige kapitel er et kulstofnanorør et to-dimensionelt grafitlag, der er foldet sammen til en hul cylinder. Vi forestiller os, at vi tager den hexagonale grafitstruktur, og ruller den sammen til et rør. Vi får nu en cylinder. Denne proces ses i figur 4.1. Denne cylinder kan have en enkelt væg, enkeltvæggede



Figur 4.1: Et enkeltvægget kulstofnanorør kan tænkes som et 2-dimensionelt grafitlag, der rulles sammen til en cylinderform. Figuren er taget fra [20].

kulstofnanorør, eller bestå af cylindre inden i hinanden, mangevæggede kulstofnanorør. Diameteren for et kulstofnanorør afhænger af produktionsmetoden, men enkeltvæggede rør har typisk en diameter på omkring  $1.0 - 1.5\text{nm}$  [1] p.3. Diameteren for mangevæggede kulstofnanorør kan variere mellem cirka  $5 - 100\text{nm}$



Figur 4.2: På figur (a) ses et SEM billede af sammenfildrede reb af kulstofnanorør. På figur (b) ses et TEM billede af tværsnittet af et enkelt reb. Rebene kan være flere hundrede  $\mu\text{m}$  lange, og består af 100-500 enkeltvæggede kulstofnanorør [21].

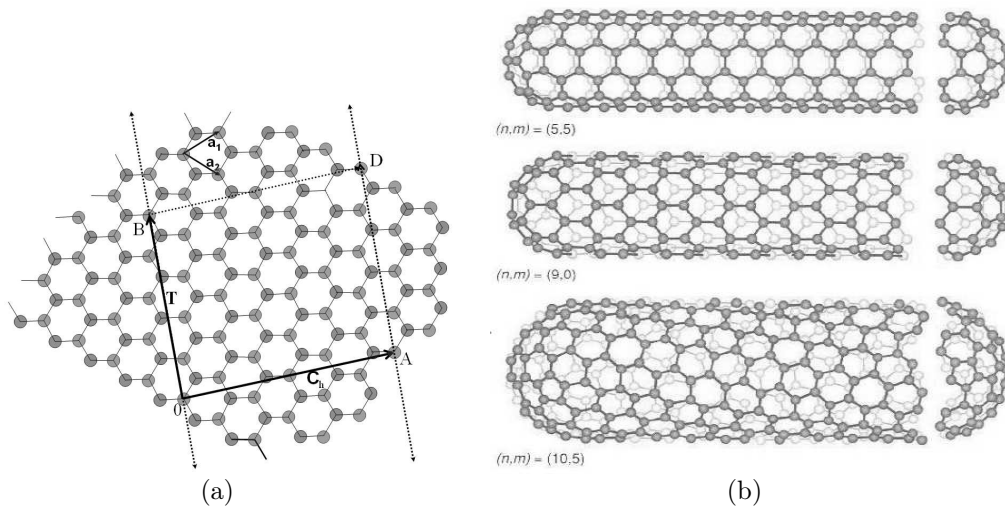
for henholdsvis inderste og yderste rør. Rørene kan være op mod en mm lange, og da diameteren er i nanometerstørrelsen, kan de betragtes som 1-dimensionelle systemer på grund af forholdet mellem længde og diameter.

Kulstofnanorør syntetiseres ved forskellige teknikker, alt efter om man vil producere enkeltvæggede eller mangevæggede nanorør. De tre mest almindelige teknikker er

**Kulbue metoden** : To kulstofelektroder i en atmosfære af ædelgas forbindes af en elektrisk udladning, og dette medfører fordampning af kulstofatomer, der kondenserer som kulstofnanorør. Denne metode kan producere enkeltvæggede og mangevæggede rør, og reb af nanorør. Metoden blev brugt af Iijima til at producere de første (mangevæggede) kulstofnanorør i 1991 [2].

**Laser fordampning** : Grafit fordampes af en laser i en atmosfære af ædelgas, og kondenserer som nanorør. Denne metode kan producere både enkeltvæggede og mangevæggede rør. De producerede nanorør samler sig i måtter af sammenfildrede reb af nanorør. Disse reb består hovedsagelig af enkeltvæggede kulstofnanorør. På figur 4.2(a) ses et Skanning Elektron Mikroskop (SEM) billede af, hvordan en sådan måtte ser ud [21]. På figur 4.2(b) ses et Transmissions elektron mikroskop (TEM) billede af et enkelt rør. Det ses, hvordan de enkelte rør samles i en ordnet krystallignende struktur.

**Kemisk fordampnings aflejring** : En opvarmet gas af kulbrinter, for eksempel methan eller ethylen, kondenserer til kulstofnanorør ved hjælp af katalytiske partikler.



Figur 4.3: På figur 4.3(a) ses krystalstrukturen for grafit. Vi danner et kulstofnanorør ved at skære gennem det todimensionelle grafitlag langs linjerne  $\overline{0B}$ , og  $\overline{AD}$  og folde laget sammen.  $\mathbf{C}_h$  er chiralvektoren, som løber rundt om røret.  $\mathbf{T}$  er translationsvektoren, som beskriver den mindste translation langs rørets længdeakse. Det viste eksempel er et  $\mathbf{C}_h = (4, 2)$  rør med  $\mathbf{T} = (4, -5)$ , og  $2N = 56$  atomer i nanorørets translatoriske enhedscelle. Vi ser senere hvad der menes med den translatoriske enhedscelle. På figur 4.3(b) ses tre forskellige typer kulstofnanorør. Fra oven og ned er det "armchair", zigzag, og et chiralt nanorør. Figuren til højre taget fra [6].

#### 4.1.1 Klassifikation af kulstofnanorør

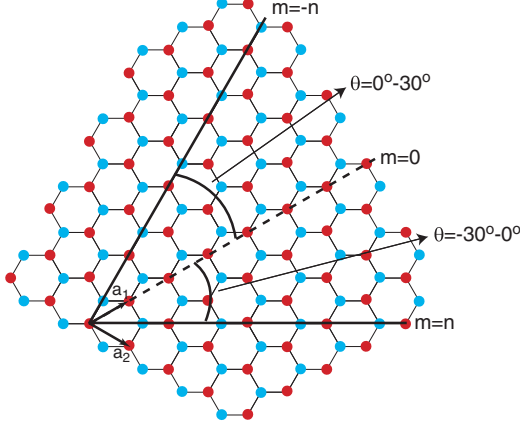
Det hexagonale grafitgitter kan rulles sammen på mange måder, hvilket resulterer i forskellige typer nanorør med forskellige fysiske egenskaber. Vi vil gerne kunne karakterisere det individuelle nanorør på en unik måde. Vi starter med igen at se på grafit. På figur 4.3(a) kan vi se et to-dimensionelt grafitlags struktur og de to lineært uafhængige basisvektorer  $\mathbf{a}_1$  og  $\mathbf{a}_2$ . Vi starter med at udtrykke en chiralvektor  $\mathbf{C}_h$ , som forbinder punkterne 0 og A på følgende måde;

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad n, m \in \mathbb{Z} \text{ og } 0 \leq |m| \leq n. \quad (4.1)$$

Vi skærer igennem de to linjer, der er vinkelrette på  $\mathbf{C}_h$ , og går igennem punkterne 0 og A. Vi kan nu danne en cylinder ved at rulle dette ark af grafit sammen, så punkterne 0 og A mødes. Således forbinder chiralvektoren disse to punkter. Heltallene  $(n, m)$  specificerer krystalstrukturen for vores kulstofnanorør. Vi ser i følgende afsnit, at vi kan bestemme rørets egenskaber, såsom om røret er et metal eller en halvleder, ud fra disse to heltal.

Vores nanorør kan også karakteriseres ved hjælp af chiralvinklen  $\theta$  mellem vektorerne  $\mathbf{a}_1$  og  $\mathbf{C}_h$ , og diameteren af røret  $d_t$ . Vi kan se på figur 4.4 at ethvert rør, der har en vinkel mellem  $0^\circ$  og  $30^\circ$ , har et ækvivalent rør, der har en vinkel mellem  $-30^\circ$  og  $0^\circ$  men med en modsatrettet drejning omkring rørets akse. Den enkelte

hexagons symmetri gør, at en vilkårlig chiralvektor med vinkel  $-30^\circ < \theta < 30^\circ$ , er ækvivalent med en anden chiralvektor, der ligger udenfor dette interval. Derfor



Figur 4.4: Vi kan se på tegningen at rørene med chiralvinkel mellem  $0^\circ$  og  $30^\circ$  er ækvivalente med de rør, der har en chiralvinkel der ligger mellem  $-30^\circ$  og  $0^\circ$ . De to grupper af rør er spejlsymmetriske med hinanden. Alle rør med en chiralvinkel der ikke ligger imellem  $-30^\circ$  og  $30^\circ$  er ækvivalente med rør der har chiralvinkel i dette interval. Derfor kan vi nøjes med at betragte rør der har chiralvinkel mellem  $-30^\circ$  og  $30^\circ$ .

ser vi kun på værdier  $0 \leq |m| \leq n$  af heltallene  $(n, m)$ . Omkredsen af røret er  $|C_h|$ , så vinklen og diameteren kan udtrykkes ved heltallene  $(n, m)$  som:

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (4.2)$$

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + mn}, \quad (4.3)$$

hvor vi har brugt

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2 = a^2 \quad (4.4)$$

og

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = \frac{a^2}{2}, \quad (4.5)$$

hvor  $a = 2,49\text{\AA}$ . Kulstofnanorør med heltallene  $(n, n), \theta = 30^\circ$  og  $(n, 0), \theta = 0^\circ$  kaldes for henholdsvis armchair og zigzag rør. De dannes ved at rulle grafitlaget langs symmetriakserne og kaldes achirale. Alle andre rør kaldes chirale. I figur 4.3(b) kan vi se de tre typer af kulstofnanorør. Man kan se på det nederste eksempel, hvordan strukturen af røret foretager en skruebevægelse. Heraf navnet chiralt rør.

#### 4.1.2 Den translatoriske enhedscelle for kulstofnanorør

Vi husker fra forrige kapitel, at den primitive enhedscelle for grafit er et parallelogram indeholdende to atomer. Vi vil danne en enhedscelle for vores kulstofnanorør, som senere viser sig ikke at være den primitive enhedscelle. Den er givet ved hjælp af en translationsvektor, der tager højde for translationssymmetrien af røret. Vi definerer translationsvektoren  $\mathbf{T}$  til at være den mindste gittervektor der er vinkelret på  $\mathbf{C}_h$ . Det vil sige den vektor, der går gennem gitterpunktet 0,

og rammer det første gitterpunkt, som på figur 4.3(a) ses at være  $B$ . Vi udtrykker  $\overline{0B} = \mathbf{T}$  ved vores basisvektorer  $\mathbf{a}_1$  og  $\mathbf{a}_2$  som

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2, \quad t_1, t_2 \in \mathbb{Z}. \quad (4.6)$$

Vi kan udtrykke  $t_1$  og  $t_2$  ved heltallene  $n, m$  ved at bruge betingelsen  $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0$  og definitionerne for  $\mathbf{C}_h$  og  $\mathbf{T}$  og ligningerne (4.4) og (4.5). Vi får da

$$0 = \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = (n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2) \cdot (t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2) = \frac{a^2}{2}(t_1(2n + m) + t_2(2m + n)). \quad (4.7)$$

Da  $|\mathbf{T}|$  skal være så lille som muligt, skal heltallene  $t_1$  og  $t_2$  også være så små som muligt, hvilket medfører, at de ikke må have nogen fælles divisor. Således bliver de givet ved:

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad \text{og} \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}, \quad (4.8)$$

hvor  $d_R$  er største fælles divisor af  $(2m + n)$  og  $(2n + m)$ , det vil sige  $d_R = \text{sfd}(2m + n, 2n + m)$  [6] p. 39. Ved at bruge definitionerne for  $t_1$  og  $t_2$  kan vi finde det meget nyttige udtryk for længden af  $\mathbf{T}$  til:

$$|\mathbf{T}| = \sqrt{\mathbf{T} \cdot \mathbf{T}} = \frac{a}{d_R} \sqrt{3m^2 + 3n^2 + 3mn} = \frac{\sqrt{3}|\mathbf{C}_h|}{d_R}. \quad (4.9)$$

Længden af  $\mathbf{T}$  er vigtig, da vi senere ser at FBZ for et kulstofnanorør er givet ved  $-\frac{\pi}{|\mathbf{T}|} \leq k < \frac{\pi}{|\mathbf{T}|}$ , og således for et givet rør præcis kan finde FBZ ved at kende  $|\mathbf{T}|$ . Enhedscellen for vores kulstofnanorør udspændes af vektorerne  $\mathbf{T}$  og  $\mathbf{C}_h$ , som nu er vores basisvektorer for kulstofnanorøret, og kan på figur 4.3(a) ses at være området  $0ADB$ . Da den blev fundet ved hjælp af translationssymmetrien for røret, kalder vi den for den translatoriske enhedscelle [23]. Den er således overfladen af en cylinder med omkredsen  $|\mathbf{C}_h|$  og højde  $|\mathbf{T}|$ . Antallet af grafits primitive enhedsceller i nanorørets translatoriske enhedscelle er forholdet mellem nanorørets enhedscelles areal  $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$  og grafits primitive enhedscelles areal  $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ . Her har vi defineret vektorerne som tre-dimensionelle vektorer, ved blot at tilføje en ekstra tredje komponent, som er 0, så for eksempel  $\mathbf{a}_1$  bliver  $\mathbf{a}_1 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . Dermed kan vi beregne arealet ved hjælp af vektorproduktet, og vi får således antallet af grafits primitive enhedsceller per translatorisk enhedscelle til

$$\mathcal{N} = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R}. \quad (4.10)$$

Antallet af atomer i enhedscellen for kulstofnanorøret er således  $2\mathcal{N}$ , da hver primitiv enhedscelle for grafite indeholder 2 atomer. Som et eksempel indeholder et (4, 2) rør  $2 \times 56$  atomer i den translatoriske enhedscelle.

### 4.1.3 Første Brillouin Zone

Som vi så foroven udspænder vektorerne  $\mathbf{C}_h$  og  $\mathbf{T}$  den translatoriske enhedscelle for kulstofnanorøret i koordinatrummet. Vi vil finde de reciprokke gittervektorer, der udspænder FBZ. Den reciprokke gittervektor  $\mathbf{K}_1$  løber langs omkredsen af røret, og den reciprokke gittervektor  $\mathbf{K}_2$  løber langs nanorørets akse. Følgende betingelse skal være opfyldt for disse to reciprokke gittervektorer;

$$\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{K}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (4.11)$$

hvor  $\mathbf{R}_i$  er gittervektorerne  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{C}_h$  og  $\mathbf{R}_2 = \mathbf{T}$ . Vi vil udtrykke de reciprokke gittervektorer på følgende form;

$$\mathbf{K}_i = \alpha_i \mathbf{b}_1 + \beta_i \mathbf{b}_2 \quad i = 1, 2, \quad (4.12)$$

hvor  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  er de reciprokke basisvektorer for grafit, og  $\alpha_i$  og  $\beta_i$  er koefficienterne vi skal finde. Ved at bruge definitionerne for vores vektorer  $\mathbf{C}_h$  og  $\mathbf{T}$ , og udføre de fire prikprodukter,

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi \quad (4.13)$$

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 = 0 \quad (4.14)$$

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 = 0 \quad (4.15)$$

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi \quad (4.16)$$

og bruge (4.10) får vi vores reciprokke gittervektorer for kulstofnanorøret til at være

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2) \quad (4.17)$$

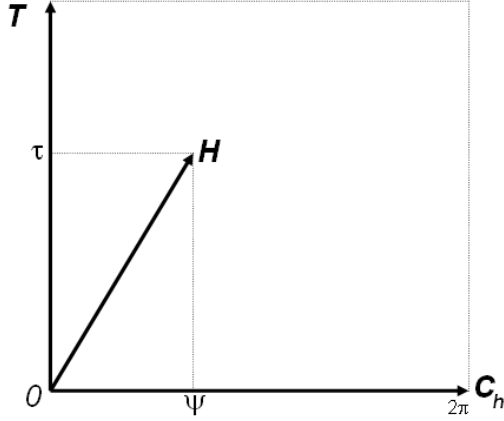
$$\mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2). \quad (4.18)$$

Vi har nu udledt de reciprokke gittervektorer der udspænder FBZ for kulstofnanorøret.

### 4.1.4 Den primitive enhedscelle for kulstofnanorør

Ved at bruge kulstofnanorørets translatoriske symmetri har vi dannet en translatorisk enhedscelle for kulstofnanorøret. Vi har set, at denne enhedscelle indeholder flere atomer end grafits primitive enhedscelle. Vi vil nu danne en primitiv enhedscelle for kulstofnanorøret ved at udnytte dets skruesymmetri og rotationelle symmetri. Den viser sig at indeholde to atomer ligesom grafits primitive enhedscelle. Detaljer findes i [23, 24].

Vi starter med at undersøge skruesymmetrien. Vi definerer en skrueoperation  $\mathcal{S}(\psi, \tau)$ , der består af en translation  $\tau$  i rørets længdeakse (i retning af  $\mathbf{T}$ ),



Figur 4.5: Symmetrivektoren  $\mathbf{H}$  ligger mellem de to vektorer  $\mathbf{C}_h$  og  $\mathbf{T}$ , der udspænder den translatoriske enhedscelle.  $\psi$  er rotationsvinklen omkring akse, og translationen langs rørets længdeakse gives ved længden  $\tau$ . Som det er indikeret på tegningen, kan  $\mathbf{H}$  udtrykkes ved projektionen på vektorerne  $\mathbf{C}_h$  og  $\mathbf{T}$ .

og samtidig en rotation  $\psi$  radianer omkring rørets akse [6]. Vi vil gerne finde den mindst mulige skruerotation, der efterlader røret invariant. Det vil sige de mindst mulige værdier af  $\tau$  og  $\psi$ . For at specificere  $\tau$  og  $\psi$  i denne operation definerer vi en symmetrivektor, der er generator for skruesymmetrien. Vi lader symmetrivektoren  $\mathbf{H}$  udgå fra punktet 0, sådan at den ligger mellem vektorerne  $\mathbf{C}_h$  og  $\mathbf{T}$ . Vi definerer den som:

$$\mathbf{H} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2, \quad p, q \in \mathbb{Z}. \quad (4.19)$$

Ved geometriske betragtninger kan vi se, at vinklen  $\psi$  fås som  $2\pi$  gange forholdet mellem længden af  $\mathbf{H}$ 's projektion på  $\mathbf{C}_h$  og  $|\mathbf{C}_h|$ . Således er  $\psi$  givet ved

$$\psi = 2\pi \frac{|\mathbf{H}_{\mathbf{C}_h}|}{|\mathbf{C}_h|} = 2\pi \frac{|\mathbf{H}| \cos \theta}{|\mathbf{C}_h|} = 2\pi \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{C}_h}{|\mathbf{C}_h|^2}, \quad (4.20)$$

hvor  $\mathbf{H}_{\mathbf{C}_h}$  er  $\mathbf{H}$ 's projektion på  $\mathbf{C}_h$ , og  $\theta$  er vinklen mellem  $\mathbf{H}$  og  $\mathbf{C}_h$ . Dette kan ses på figur 4.5. Translationen langs rørets længdeakse  $\tau$  er givet ved længden af projektionen af  $\mathbf{H}$  på  $\mathbf{T}$ . Således er  $\tau$  givet ved

$$\tau = |\mathbf{H}_{\mathbf{T}}| = |\mathbf{H}| \cos \theta = \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{T}}{|\mathbf{T}|} = \frac{|\mathbf{H} \times \mathbf{C}_h|}{|\mathbf{C}_h|} \quad (4.21)$$

hvor  $\mathbf{H}_{\mathbf{T}}$  er projektionen af  $\mathbf{H}$  på  $\mathbf{T}$ , og  $\theta$  er vinklen mellem  $\mathbf{H}$  og  $\mathbf{T}$ , og sidste lighedstegn gælder, da  $\mathbf{C}_h$  og  $\mathbf{T}$  er orthogonale vektorer. Da ingen af disse vektorer er tredimensionelle, bliver vi igen nødt til at tilføje en tredje komponent til vektorerne der er 0, for at kunne lave krydsproduktet.

Vektoren  $\mathbf{H}$  genererer koordinater til gitterpunkter i en spiral. Vi starter fra  $(0, 0)$ , og går en translation  $\tau$  op, og en rotation  $\psi$  hen, for at finde næste gitterpunkt. På denne måde kan vi ved gentagne anvendelser af symmetrivektoren finde en spiral af gitterpunkter. Hvis vi nu brugte  $2\mathbf{H}$  istedet for  $\mathbf{H}$ , ville vi også få en spiral. Men vi ville kun ramme hvert andet gitterpunkt. Hvis vi insisterer på at bruge  $2\mathbf{H}$  som generator for skruesymmetrien, må vi for at ramme alle atomer

i kulstofnanorøret, således også nødvendigvis bruge en enhedscelle der ikke er den mindste. Og da vores formål netop er at bestemme den mindst mulige enhedscelle, må vi nødvendigvis finde den mindste værdi af  $|\mathbf{H}| = a\sqrt{p^2 + q^2 + pq}$ .

Krydsproduktet  $|\mathbf{H} \times \mathbf{C}_h| = A_S$  er lig med arealet af parallellogrammet, som vektorerne  $\mathbf{H}$  og  $\mathbf{C}_h$  udspænder. Dette krydsprodukt skal have mindst mulige værdi uden at være 0. Udfører vi dette krydsprodukt, får vi at

$$A_S = |\mathbf{H} \times \mathbf{C}_h| = |mp - nq||\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|, \quad (4.22)$$

hvor  $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$  er arealet af grafits primitive enhedscelle. Så  $(mp - nq)$  skal være lig med det mindst mulige heltal, hvilket er opfyldt for

$$(mp - nq) = \pm d, \quad (4.23)$$

hvor  $d$  er største fælles divisor af  $n, m$  [24]. Vi har udledt denne ligning ved at finde den mindste  $\tau$ . Men denne ligning bestemmer ikke unikt heltallene  $(p, q)$ . Heltallene  $(p \pm n), (q \pm m)$  og  $(-p, -q)$  vil også løse ligningen. Derfor vælges  $(p, q)$  unikt ved at minimere  $|\mathbf{H}|$ , og vælge den positive løsning i (4.23), hvilket svarer til en højrehåndet skruebevægelse op gennem røret [24]. Vi kan nu bestemme den vektor  $\mathbf{H}$ , der genererer skruesymmetrien for et givet  $(n, m)$  rør. På figur 4.3(a) ser vi hvorledes  $\mathbf{C}_h$  og  $\mathbf{T}$  ser ud for et  $(4, 2)$  rør. Da  $d = \text{sfd}(4, 2) = 2$ , får vi  $2p - 4q = 2$ , hvor vi har valgt den positive løsning i (4.23). Vi sætter  $p = 1 + 2q$  ind i  $|\mathbf{H}|$ , og får  $\frac{|\mathbf{H}|}{a} = \sqrt{(1 + 2q)^2 + q^2 + q(1 + 2q)}$ . og ser at minimum for  $|\mathbf{H}|$  vil være ved  $q = 0$ , og får dermed  $p = 1$ , og dermed  $\mathbf{H} = \mathbf{a}_1$ .

Den rotationelle symmetri er en symmetri overfor rotation af røret. Vi definerer en rotationsoperation  $\mathcal{C}_d$ , der er den mindste rotation omkring rørets akse, der efterlader røret invariant. For at specificere denne rotation definerer vi en gittervektor, der er generator for rotationssymmetrien. Den efterspurgte vektor skal være den mindste vektor  $\mathbf{C}_d$ , der er proportional med chiralvektoren  $\mathbf{C}_h$ , og som efterlader røret invariant. Vektoren fås til

$$\mathbf{C}_d = \frac{n}{d}\mathbf{a}_1 + \frac{m}{d}\mathbf{a}_2, \quad (4.24)$$

hvor  $d = \text{sfd}(n, m)$ . Hvis ikke  $d$  var  $\text{sfd}(n, m)$ , ville vi have kunne dividere  $n$  og  $m$  med et andet heltal, og således ville  $\mathbf{C}_d$  ikke være den mindste vektor proportional med  $\mathbf{C}_h$ . Således er den mindste rotation, der efterlader røret invariant, en rotation på  $\frac{2\pi}{d}$  radianer.

De to symmetrier kan nu bruges til at generere et vilkårligt  $(n, m)$  rør ud fra en toatomig basis [23, 24]. Den primitive enhedscelle for et vilkårligt kulstofnanorør er altså ikke lig med den translatoriske enhedscelle, men faktisk lig med grafits primitive enhedscelle. Desuden er disse symmetrier brugt i [23, 24] til at studere kulstofnanorørs båndstruktur. Disse to symmetrier genererer to nye kvantetal  $\kappa, \mathbf{m}$ . Kvantetallet  $\kappa$  bliver genereret fra skruesymmetrien, og  $\mathbf{m}$  bliver genereret af den rotationelle symmetri. Derfor kan  $\mathbf{m}$  betragtes som krystal impulsmomentet. Disse to kvantetal kan bruges til at skrive Bloch funktionen for



en toatomig enhedscelle for kulstofnanorøret. Denne funktion kan nu bruges til at finde dispersionsrelationen for kulstofnanorøret, ligesom vi gjorde for grafit [8] (p. 25).

## 4.2 Energibånd i kulstofnanorør

Vi har set på grafits båndstruktur i forrige kapitel. Vi vil nu bruge den som udgangspunkt for at få et enkeltvægget kulstofnanorørs båndstruktur. Vi så i kapitel 2, at valget af enhedscelle påvirker båndstrukturen. Vi har nu valget mellem at finde båndstrukturen for nanorøret ved at bruge den translatoriske enhedscelle, eller den primitive enhedscelle. Den første fremgangsmåde består i at bruge dispersionsrelationen udledt for grafit og modificere den ved at bruge periodiske randbetingelser. Den anden fremgangsmåde bruger rørets helicale og rotationelle symmetri, og bruger den primitive enhedscelle til at skrive en Bloch funktion op baseret på den primitive enhedscelle. En sammenligning af disse to metoder er givet i [8]. Valget af enhedscelle påvirker båndstrukturen således, at en større enhedscelle vil give en mindre FBZ med flere bånd, hvilket også er præcis, hvad der sker. Vi vil give eksempler på anvendelse af zone-folding approksimationen på forskellige kulstofnanorør.

### 4.2.1 Zone-folding approksimationen

Da grafitlaget er foldet sammen til en cylinder, vil vi nu anvende periodiske randbetingelser på grafits bølgefunktion rundt om røret, for at finde båndstrukturen. Vi vil se, at dette medfører, at bølgevektoren i retningen omkring røret bliver kvantiseret. Bølgevektoren langs rørets akse er kontinuert for et uendeligt langt nanorør.

Bølgefunktionen skal opfylde følgende periodiske randbetingelse:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{C}_h) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.25)$$

Det giver god fysisk mening, da vi rundt om røret netop har et periodisk system. Bølgefunktion skal opfylde Blochs teorem. Det vil sige, at følgende betingelse skal være opfyldt:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{C}_h) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_h} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.26)$$

Dette medfører at  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_h} = 1$ , hvilket er opfyldt når

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_h = 2\pi j, \quad j = 0, 1, \dots, \mathcal{N} - 1, \quad (4.27)$$

hvor de værdier  $j$  kan antage forklares forneden. Ved at skrive bølgevektoren  $\mathbf{k}$  i en basis af de orthogonale enhedsvektorer:

$$\mathbf{k} = k_c \frac{\mathbf{C}_h}{|\mathbf{C}_h|} + k \frac{\mathbf{T}}{|\mathbf{T}|} \quad (4.28)$$

og udføre prikproduktet  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_h$  kan vi udtrykke kvantiseringsbetingelsen på følgende måde:

$$k_c = \frac{2\pi}{|\mathbf{C}_h|} j. \quad (4.29)$$

Vi får dermed en opsplitning af grafits todimensionelle båndstruktur i endimensionelle kontinuerte bånd. Hvor mange bånd vi får, bestemmes af antallet af  $j$ -værdier. Vi skriver bølgevektoren  $\mathbf{k}$  som

$$\mathbf{k} = k_c \frac{\mathbf{C}_h}{|\mathbf{C}_h|} + k \frac{\mathbf{T}}{|\mathbf{T}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{C}_h|} j \frac{\mathbf{K}_1}{|\mathbf{K}_1|} + k \frac{\mathbf{T}}{|\mathbf{T}|} = \frac{j}{\mathcal{N}} (-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2) + k \frac{\mathbf{T}}{|\mathbf{T}|}, \quad (4.30)$$

hvor vi har brugt, at vektorerne  $\mathbf{C}_h$  og  $\mathbf{K}_1$  er parallelle og  $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi$ , hvilket medfører at  $\frac{\mathbf{C}_h}{|\mathbf{C}_h|} = \frac{\mathbf{K}_1}{|\mathbf{K}_1|}$  og  $|\mathbf{K}_1| = \frac{2\pi}{|\mathbf{C}_h|}$ . Her er  $(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2)$  en reciprok gittervektor for grafit. Blochs teorem for grafit giver, at  $\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \varepsilon(\mathbf{k})$ , hvor  $\mathbf{G}$  er en reciprok gittervektor for grafit. De unikke  $\mathbf{k}$ -vektorer i (4.30) vælges, så  $j$  løber i et interval, der sikrer, at man ikke kan vælge et heltal  $j$ , som giver en bølgevektor  $\mathbf{k}$  plus en gittervektor  $\mathbf{G}$ . Da heltallene  $t_1$  og  $t_2$  ikke har nogen fælles divisor, får vi at  $j$  kan antage følgende værdier  $j = 0, 1, \dots, \mathcal{N} - 1$ .

Ved at bruge den periodiske randbetingelse i retningen langs rørets akse

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + M\mathbf{T}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.31)$$

hvor  $M$  er et heltal, får at vi  $e^{i\mathbf{k} \cdot M\mathbf{T}} = 1$ , hvilket medfører at

$$k = \frac{2\pi j}{M|\mathbf{T}|}, \quad j = 0, 1, \dots, M - 1. \quad (4.32)$$

Vi ser her, at denne gang anvendte vi den periodiske randbetingelse som en matematisk betingelse, mens ligning (4.25) var en direkte fysisk randbetingelse. Nanorøret betragtes som uendelig langt, og  $k$  er således kontinuert og ligger i den endimensionelle FBZ

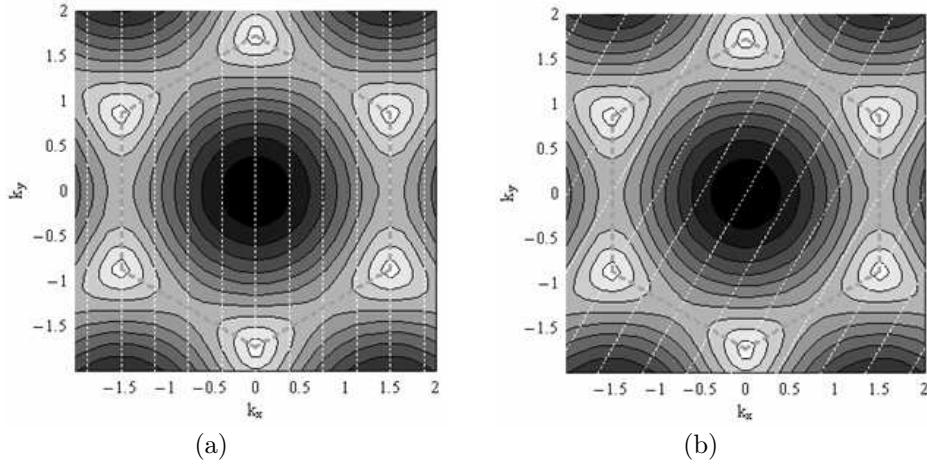
$$-\frac{\pi}{|\mathbf{T}|} \leq k < \frac{\pi}{|\mathbf{T}|}. \quad (4.33)$$

Formelt er bølgevektoren  $k$  kun kontinuert, når længden af røret  $L \rightarrow \infty$ . Hvis ikke dette er tilfældet fås diskrete  $k$ -vektorer, der ligger med mellemrummet  $\frac{2\pi}{L}$ .

Vi kan nu undersøge båndstrukturen for et vilkårligt kulstofnanorør, ved at indsætte vores bølgevektor (4.30) i båndstrukturen for grafit  $\varepsilon_{2D}(\mathbf{k})$ . Denne metode med at skære grafits todimensionelle båndstruktur op i  $\mathcal{N}$  endimensionelle bånd kaldes zonefolding.

## 4.2.2 Metal eller halvleder?

Et metal kan karakteriseres (kort sagt) ved at der er tilstande ved Fermi-niveauet, der kan lede en strøm. En halvleder har et båndgab, hvilket betyder, at der ikke



Figur 4.6: På begge figurer foroven ses båndstrukturen for grafit. Foldningen af grafitlaget medfører at båndstrukturen splittes op i endimensionelle bånd. Dette ses som de stiplede linjer, der løber henover båndstrukturen. På figur 4.6(a) ser vi de tilladte tilstande i FBZ for et armchair (4,4) kulstofnanorør. På figur 4.6(b) ser vi de tilladte tilstande for et zigzag (6,0) kulstofnanorør. Vi ser senere på, hvordan man udleder båndstrukturen for disse to rør.

er frie tilstande ved Fermineiveauet, da  $\varepsilon_F$  ligger i båndgabet, og kun termiske eksitationer fra valensbåndet til ledningsbåndet kan give anledning til en strøm.

En spændende egenskab ved kulstofnanorør er, at deres chiralvektor bestemmer, om de er metalliske eller halvledende. Vi så i forrige kapitel, at energibåndene for grafit rør hinanden i  $\mathbf{K}$ -punkterne. Det betyder, at et kulstofnanorør er metallisk, hvis et af grafits  $\mathbf{K}$ -punkter tilhører mængden af tilladte tilstande for det specifikke kulstofnanorør. Hvis dette ikke er tilfældet, så er røret en halvleder. Så vi vil finde en betingelse for at  $\mathbf{k}$  i (4.28) rammer et af punkterne  $\mathbf{k} = \mathbf{K}_{\pm}$ , for hvilket vores betingelse (4.26) skal være opfyldt. Dette skriver vi som

$$\mathbf{K}_{\pm} \cdot \mathbf{C}_h = 2\pi j, \quad (4.34)$$

hvor  $j$  er et heltal. Koordinaterne til vores  $\mathbf{K}$ -punkter er

$$\mathbf{K}_{\pm} = \frac{\mp 1}{3}(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2). \quad (4.35)$$

Dette sætter vi ind i ovenstående, og bruger  $\mathbf{K}_{\pm} \cdot \mathbf{C}_h = \frac{\mp 1}{3}(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) \cdot (n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2)$ , og  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , og får betingelsen for at et kulstofnanorør er metallisk til følgende:

$$\boxed{\frac{n-m}{3} = j.} \quad (4.36)$$

Da vi har to  $\mathbf{K}_{\pm}$  punkter, er der også betingelsen  $\frac{-(n-m)}{3} = j$ , men denne er i virkeligheden magen til (4.36), da  $\frac{-(n-m)}{3}$  altid vil være et heltal hvis  $\frac{n-m}{3}$  er

det. Det vil sige at et nanorør er metallisk hvis og kun hvis  $\frac{n-m}{3}$  er et heltal. Derfor er  $\frac{1}{3}$  af alle nanorør metalliske og  $\frac{2}{3}$  halvledende. Så nu kan vi tjekke vilkårlige kulstofnanorør om de er metalliske. For eksempel et  $(4, 2)$  rør vil ikke være metallisk, imens et  $(6, 3)$  vil være det. Vi kan se at armchair rør  $(n, n)$  altid er metalliske, imens zigzag rør  $(n, 0)$  kun er metalliske når  $n$  er deleligt med 3.

Vi vil nu undersøge for hvilke bølgevektorer  $k$  i FBZ det metalliske rørs energibånd krydser hinanden. Vi vil gøre dette ved at udføre prikproduktet  $\mathbf{K}_\pm \cdot \mathbf{T}$ . Vi kan skrive bølgevektoren  $\mathbf{k} = \mathbf{K}_\pm$  på samme form som i (4.28):

$$\mathbf{K}_\pm = k_{c\pm} \frac{\mathbf{C}_h}{|\mathbf{C}_h|} + k_\pm \frac{\mathbf{T}}{|\mathbf{T}|}. \quad (4.37)$$

Ved at udføre prikproduktet  $\mathbf{K}_\pm \cdot \mathbf{T}$  finder vi følgende udtryk for  $k_\pm$ :

$$\mathbf{K}_\pm \cdot \mathbf{T} = k_\pm \frac{\mathbf{T} \cdot \mathbf{T}}{|\mathbf{T}|} = k_\pm |\mathbf{T}|. \quad (4.38)$$

For at finde vores  $k_\pm$  bruger vi (4.34), og at  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ . Det giver os:

$$k_\pm = \frac{\mathbf{K}_\pm \cdot \mathbf{T}}{|\mathbf{T}|} = \frac{\mp(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) \cdot (t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2)}{3|\mathbf{T}|} = \frac{\pm 2\pi(n+m)}{d_R|\mathbf{T}|}. \quad (4.39)$$

Ovenstående formel fortæller os hvor båndene krydser hinanden for et vilkårligt metallisk rør. Vi kigger på to eksempler. Vi vil finde krydsningerne for et  $(n, n)$  rør. Her er  $d_R = 3n$ , så vi får vores krydsninger til at ligge i  $k_\pm = \pm \frac{4\pi}{3|\mathbf{T}|}$ . Men disse to punkter ligger jo ikke i FBZ, som er  $-\frac{\pi}{|\mathbf{T}|} \leq k < \frac{\pi}{|\mathbf{T}|}$ ! Men da egenenergiene er periodiske med en reciprok gittervektor på  $\frac{2\pi}{|\mathbf{T}|}$ , er de to punkter ækvivalente med punkterne  $\frac{4\pi}{3|\mathbf{T}|} - \frac{2\pi}{|\mathbf{T}|}$  og  $-\frac{4\pi}{3|\mathbf{T}|} + \frac{2\pi}{|\mathbf{T}|}$ , som begge ligger i FBZ, så krydsningerne ligger i  $k_\pm = \pm \frac{2\pi}{3|\mathbf{T}|}$ . På samme måde kan vi undersøge et  $(3n, 0)$  rør. Det vil have krydsninger i  $k_\pm = \pm \frac{2\pi}{|\mathbf{T}|}$ , som når vi trækker en reciprok vektor på  $\frac{2\pi}{|\mathbf{T}|}$  fra, bliver til en dobbeltkrydsning i  $k_\pm = 0$ . Det viser sig, at for alle metalliske rør krydser båndene hinanden i

$$\boxed{k = \pm \frac{2\pi}{3|\mathbf{T}|}} \quad \text{eller} \quad \boxed{k = 0}. \quad (4.40)$$

Bevis for dette udsagn findes i [8] (p. 34).

Ved at studere båndstrukturen i nærheden af Fermi-niveauet, kan vi finde et udtryk for båndgabet for halvledere. Ved at rækkeudvikle  $\Upsilon(\mathbf{k})$  omkring funktionens nulpunkter, fås at båndgabet for et halvledende rør afhænger af radius for nanorøret ved [8, 23, 26]

$$\varepsilon_{gab} \simeq \frac{2\gamma_0 a}{d_t}, \quad (4.41)$$

hvor  $d_t$  er rørets diameter. Dette betyder, at jo større radius kulstofnanorøret har, jo mindre bliver båndgabet. Det kan forstås ved at grafit er et todimensionelt

system uden båndgab, og at jo større radius et kulstofnanorør har, jo mere minder det om et todimensionelt system, og jo mere minder dets elektroniske egenskaber om grafits. Da vi kan ændre Fermi-niveauet for kulstofnanorøret ved at lægge en gatespænding henover røret, kan vi dermed gøre halvledende rør ledende (som et metal). Det betyder også, at jo større radius røret har, jo nemmere er det at gøre det ledende.

### 4.2.3 Blochs teorem og den translatoriske enhedscelle

Vi har nu de nødvendige redskaber på plads for at kunne beregne båndstrukturen for et kulstofnanorør, men før vi går igang med dette, skal der tilknyttes en kommentar omkring valget af fremgangsmåde, når vi studerer båndstrukturen for de forskellige kulstofnanorør. Vi så i et tidligere kapitel, at egentilstande og egenverdier er periodiske funktioner af  $\mathbf{k}$ . Men Blochs teorem er kun eksplicit opfyldt for de egentilstande og egenenergier, der findes ved at bruge den primitive enhedscelle. Bruges den translatoriske enhedscelle er Blochs teorem ikke eksplicit opfyldt, det vil sige energierne og tilstandene er ikke eksplicitte periodiske funktioner af bølgevektoren  $k \rightarrow k + \frac{2\pi}{|\mathbf{T}|}$ . Den translatoriske enhedscelle giver en mindre FBZ end den primitive gør. For at gøre båndstrukturen periodisk, skal man gentage båndene for den translatoriske enhedscelle [8]. Dette er analogt til situationen med den endimensionelle tightbinding kæde med henholdsvis et og to atomer i enhedscellen.

### 4.2.4 Achirale kulstofnanorør

Vi vil starte med at undersøge de achirale kulstofnanorør, som også er dem vi arbejder videre med i næste kapitel. Som vi så foroven er der to typer achirale kulstofnanorør: Armchair  $(n, n)$  og zigzag  $(n, 0)$ . Ved hjælp af zonefolding-approximationen fandt vi et udtryk for bølgevektoren  $\mathbf{k}$  givet i ligning (4.30). Egenenergierne for grafit er givet ved  $\varepsilon_{\mathbf{k}\pm} = \pm\gamma_0\sqrt{|\Upsilon(\mathbf{k})|^2}$ , hvor  $\Upsilon(\mathbf{k}) = 1 + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}$ . Vores fremgangsmåde består i at bruge udtrykket for bølgevektoren til at udføre prikprodukterne  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1$  og  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2$ , og derefter sætte disse to ind i  $\Upsilon(\mathbf{k})$ , og plotte egenenergierne som funktion af  $k$ .

#### Armchair rør

Vi starter med at definere vektorerne, der udspænder den translatoriske enhedscelle. Et armchair rør  $(n, n)$  har chiralkvektoren  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$ , så  $|\mathbf{C}_h| = \sqrt{3}na$ . Da  $n = m$ , er  $t_1 = \frac{2n+n}{d_R} = 1$  og  $t_2 = -1$ , så translationsvektoren er  $\mathbf{T} = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$ , og  $|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}|\mathbf{C}_h|}{d_R} = a$ , hvilket giver en FBZ, der er  $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$ . Antallet af grafits primitive enhedsceller i den translatoriske enhedscelle findes ved (4.10) til  $\mathcal{N} = 2n$ . Bølgevektoren  $\mathbf{k}$  er ved hjælp af den periodiske randbetingelse [25], givet

i ligning (4.30). Vi sætter ovenstående ind i denne ligning, og får da bølgevektoren for armchair røret til:

$$\mathbf{k} = \frac{k}{a}(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) + \frac{j}{2n}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = k \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{2\pi}{a\sqrt{3}n} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} j. \quad (4.42)$$

Vi kan nu udføre prikprodukterne

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 = \frac{\pi j}{n} + \frac{ka}{2} \quad \text{og} \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 = \frac{\pi j}{n} - \frac{ka}{2} \quad (4.43)$$

og sætte disse ind i  $\Upsilon(\mathbf{k})$ . Vi får således en endimensionel dispersionsrelation, der afhænger af den kontinuerte bølgevektor  $k$ , og ser således ud:

$$\varepsilon_{k,j} \pm = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{j\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)}, \quad j = 0, \dots, 2n-1. \quad (4.44)$$

Vi vælger at betragte armchair røret (4,4). Vi har  $\mathcal{N} = 8$ , og med FBZ  $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$ . Vi får således 16 energibånd ialt. Vi ser på figur 4.7(a), at der ikke er noget båndgab, hvilket passer med at alle armchair rør er metalliske. Båndene krydser hinanden i  $k = \pm \frac{2\pi}{3a}$ , hvilket er tilfældet for alle armchair rør. Vi kan se at båndstrukturen er noget speciel i forhold til de chirale rørs båndstruktur som vi ser på senere, da alle de individuelle energibånd mødes ved grænsen af FBZ.

### Zigzag rør

Vi betragter nu et zigzag  $(n, 0)$  rør. Her er chiralvektoren  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1$ , og derfor er  $|\mathbf{C}_h| = an$ . Da  $m = 0$  fås  $t_1 = 1$  og  $t_2 = -2$ , så translationsvektoren er  $\mathbf{T} = \mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2$ , og  $|\mathbf{T}| = \sqrt{3}a$ . Vi har fra (4.10) at  $\mathcal{N} = 2n$ . Bølgevektoren  $\mathbf{k}$  for zigzag røret fås igen fra (4.30) til:

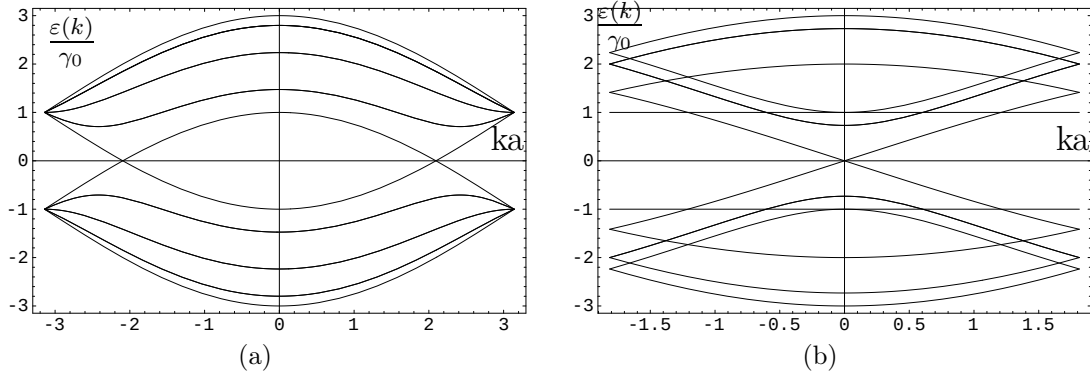
$$\mathbf{k} = \frac{k}{\sqrt{3}a}(\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2) + \frac{j}{2n}(2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = \frac{k}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} + \frac{\pi}{na} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix} j. \quad (4.45)$$

Vi udfører igen prikprodukterne

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 = \frac{2\pi j}{n} \quad \text{og} \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 = \frac{j\pi}{n} - \frac{k\sqrt{3}a}{2}, \quad (4.46)$$

og sætter disse ind i  $\Upsilon(\mathbf{k})$ . Den endimensionelle dispersionsrelation for et zigzag rør bliver da:

$$\varepsilon_{k,j} \pm = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{j\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{k\sqrt{3}a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{j\pi}{n}\right)}, \quad j = 0, \dots, 2n-1. \quad (4.47)$$



Figur 4.7: Til venstre ses båndstrukturen for et (4,4) armchair rør, og til højre ses båndstrukturen for et (6,0) zigzag rør. Vi ser, at begge typer er metalliske og ikke har noget båndgab. Båndene krydser som forudsagt hinanden i  $k = \pm \frac{2\pi}{3}$  henholdsvis  $k = 0$ .

Som et eksempel på et zigzag rør vælger vi at se på et metallisk rør. Vi så foroven, at et zigzag  $(n, 0)$  rør kun er metallisk, når  $n$  er deleligt med 3, så vi betragter røret  $(6, 0)$ . Det har  $2\mathcal{N} = 24$  energibånd ialt. FBZ er  $-\frac{\pi}{\sqrt{3}a} \leq k < \frac{\pi}{\sqrt{3}a}$ . Vi ser på figur 4.7(b), at der ikke er noget båndgab. Hvis vi plotter båndstrukturen for et  $(n, -n)$  rør får vi samme båndstruktur som for et  $(n, 0)$  rør. Vi kan overbevise os selv om at disse to rør er ækvivalente ved at betragte figur 4.4. Vi bruger i næste kapitel dette faktum, når vi skal studere hvordan båndstrukturen for zigzag rør ændrer sig, når vi trækker i rørene.

#### 4.2.5 Båndstruktur for generelt $(n, m)$ kulstofnanorør

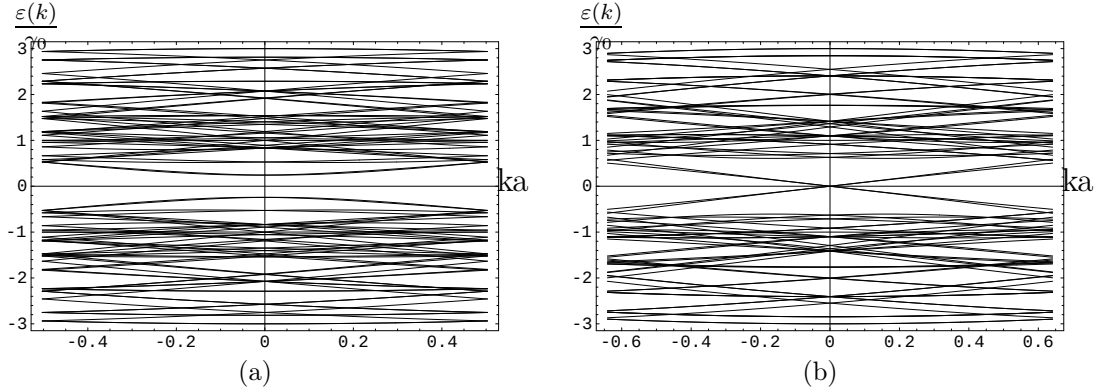
Vi vil udlede et udtryk, der gælder for det generelle  $(n, m)$  kulstofnanorør. Vi har brugt den periodiske randbetingelse for at få udtrykt bølgevektoren  $\mathbf{k}$  som (4.30). Vi vil nu udnytte dette udtryk for  $\mathbf{k}$  til at finde et generelt udtryk for båndstrukturen for et  $(n, m)$  rør udtrykt ved heltallene  $j, n, m$ . Det eneste vi behøves at gøre er at udføre prikprodukterne  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1$  og  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2$  og sætte dem ind i  $\Upsilon(\mathbf{k})$ . Det første prikprodukt er

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 = \left( \frac{j}{\mathcal{N}}(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2) + k \frac{\mathbf{T}}{|\mathbf{T}|} \right) \cdot \mathbf{a}_1 = \frac{\pi j(2n + m)}{m^2 + n^2 + mn} + \frac{ka\sqrt{3}m}{2\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}, \quad (4.48)$$

og prikproduktet  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2$  er givet ved

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 = \left( \frac{j}{\mathcal{N}}(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2) + k \frac{\mathbf{T}}{|\mathbf{T}|} \right) \cdot \mathbf{a}_2 = \frac{\pi j(2m + n)}{m^2 + n^2 + mn} - \frac{ka\sqrt{3}n}{2\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}, \quad (4.49)$$

hvor vi har brugt definitionerne af  $t_1, t_2$  og at  $|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}|\mathbf{C}_h|}{d_R}$ . Vi sætter disse to resultater ind i  $\Upsilon(\mathbf{k})$ , og får dispersionsrelationen for et vilkårligt  $(n, m)$  kulstof-



Figur 4.8: Til venstre ses båndstrukturen for et halvledende (6, 2) rør med et tydeligt båndgab, og til højre ses båndstrukturen for et metallisk (6, 3) rør. Vi kan se at det metalliske rørs båndstruktur er dobbelt udartet i  $k = 0$ .

nanorør til at være:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{k,j\pm} = \pm \gamma_0 \left[ 3 + 2 \cos \left( \frac{\pi j(2n+m)}{m^2+n^2+mn} + \frac{ka\sqrt{3}m}{2\sqrt{m^2+n^2+mn}} \right) \right. \\ \left. + 2 \cos \left( \frac{\pi j(2m+n)}{m^2+n^2+mn} - \frac{ka\sqrt{3}n}{2\sqrt{m^2+n^2+mn}} \right) \right. \\ \left. + 2 \cos \left( \frac{\pi j(n-m)}{m^2+n^2+mn} + \frac{ka\sqrt{3}(m+n)}{2\sqrt{m^2+n^2+mn}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (4.50)$$

Dette udtryk er selvfølgelig ikke særlig elegant, men for de achirale rør, ser vi at det simplificerer til henholdsvis (4.44) og (4.47). Vi vil nu studere båndstrukturen for chirale kulstofnanorør. Vi vælger at undersøge båndstrukturen på et metallisk rør og et halvledende rør.

### Halvledende (6, 2) rør

Dette rør er ikke metallisk, da  $\frac{n-m}{3} = \frac{4}{3}$  ikke er et heltal. Chiralvektoren er  $\mathbf{C}_h = 6\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$ , og translationsvektoren er  $\mathbf{T} = 5\mathbf{a}_1 - 7\mathbf{a}_2$ . Den translatoriske enhedscelle indeholder  $2\mathcal{N} = 104$  atomer. Da  $2\mathcal{N}$  samtidig er antallet af energibånd, ser vi at der er 52 ledningsbånd og 52 valensbånd. Vi finder FBZ til at være  $-\frac{\pi}{\sqrt{39}a} \leq k < \frac{\pi}{\sqrt{39}a}$ , da  $|\mathbf{T}| = \sqrt{39}a$ . Vi sætter nu  $n = 6$  og  $m = 2$  ind i ligning (4.50). På figur 4.8(a) kan vi se båndstrukturen. Båndgabets for dette kulstofnanorør ligger midt i FBZ, men det er ikke tilfældet for alle halvledende rør. Som vi så i forrige afsnit krydser båndene for metalliske rør hinanden ved enten  $k = 0$ , eller  $\pm \frac{2\pi}{3|\mathbf{T}|}$ . På samme måde vil båndgabets for et halvledende rør ligge ved disse  $k$ -værdier.



### Metallisk (6, 3) rør

Chiralvektoren for dette rør er  $\mathbf{C}_h = 6\mathbf{a}_1 + 3\mathbf{a}_2$ , og translationsvektoren er  $\mathbf{T} = 4\mathbf{a}_1 - 5\mathbf{a}_2$ . Dette rør har  $\mathcal{N} = 42$  og  $\text{FBZ} - \frac{\pi}{\sqrt{21}} \leq k < \frac{\pi}{\sqrt{21}}$ . Dette rørs båndstruktur vises i 4.8(b). Vi ser en tydelig afspejling af at det er et metal, da der ikke er noget båndgab. Ydermere kan vi også se, at der er en dobbeltkrydsning af båndene i  $k = 0$ . Vi kan se for begge disse to typer af rør, at der er en del bånd i deres båndstruktur. Som beskrevet tidligere, kommer dette af at båndstrukturen er plottet for den translatoriske enhedscelle.

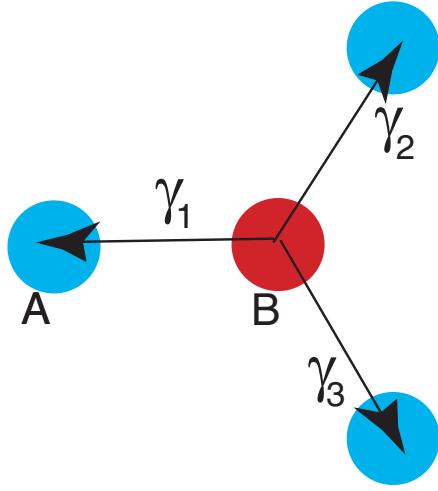
## 4.3 Krumningseffekter

Når vi folder grafitlaget sammen, kommer de atomare orbitaler nærmere hinanden på indersiden af røret, og længere fra hinanden på ydersiden af røret. Krumningseffekten vil ændre vinklerne mellem bindingerne i den hexagonale struktur. Således vil  $p_z$ -orbitalerne ikke være perfekt parallelle med hinanden, hvilket medfører en ændret vekselvirkning mellem kulstofatomerne. Bindingslængden langs omkredsen mellem to kulstofatomer vil også ændres en ganske lille smule fra, hvad de er i grafit. Da overlapintegralet  $\gamma_0$  afhænger af afstanden mellem atomerne, vil overlapintegralerne  $\gamma_0$  også ændres til at have tre forskellige værdier. Desuden vil der kunne ske en svag rehybridisering på grund af krumningen, så  $2p_z$ -orbitalen kan rehybridiseres med de tre stærkt bundne elektroners orbitaler. Dette er beskrevet i stor detalje i [1] (kap.3). Hvis disse effekter tages med ind i billedet, ser man, at nogen af de kulstofnanorør, som vi kalder metalliske, i virkeligheden får et lille båndgab, og således er halvledende [24]. Undtagelsen fra reglen er armchair rør, som på grund af rørets symmetri, forbliver metalliske på trods af krumningseffekterne. Vi ser i næste kapitel et andet eksempel på, hvordan armchair rør forbliver metalliske på grund af deres symmetri, når man trækker i dem.

### 4.3.1 Forskellige værdier for overlapintegralerne

Tidligere så vi hvordan vi udledte dispersionsrelationen for grafit i tightbinding approksimationen. Afstanden mellem atomerne var den samme på grund af krystallens symmetri, og derfor havde de tre overlapintegraler samme værdi. På grund af de ovennævnte krumningseffekter er de tre overlapintegraler imidlertid ikke længere ens som vist på figur 4.9. Vi vil udlede dispersionsrelationen i dette tilfælde.

Vi fik i ligning (3.12) en  $2 \times 2$  matrix, der skulle diagonaliseres. Vi bruger stadig approksimationen at overlapintegralerne  $s_0 = 0$ , og vores energinulpunkt



Figur 4.9: Når vi medtager krumningseffekter for kulstofnanorøret ændres overlapintegralerne mellem atomerne. Vi ser på figuren hvorledes overlapintegralerne  $\gamma_1 = \langle \Psi_{\mathbf{R}_A} | H | \Psi_{\mathbf{R}_A + \mathbf{d}} \rangle$ ,  $\gamma_2 = \langle \Psi_{\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1} | H | \Psi_{\mathbf{R}_A + \mathbf{d}} \rangle$  og  $\gamma_3 = \langle \Psi_{\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_2} | H | \Psi_{\mathbf{R}_A + \mathbf{d}} \rangle$  antager tre forskellige værdier.

er  $\varepsilon_0 = 0$ . Således får vi følgende udtryk:

$$\begin{pmatrix} -\varepsilon_{\mathbf{k}} & -\gamma_1 - \gamma_2 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} - \gamma_3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} \\ -\gamma_1 - \gamma_2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} - \gamma_3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} & -\varepsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.51)$$

hvor overlapintegralerne er

$$\gamma_1 = \langle \Psi_{\mathbf{R}_A} | H | \Psi_{\mathbf{R}_A + \mathbf{d}} \rangle \quad (4.52)$$

$$\gamma_2 = \langle \Psi_{\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_1} | H | \Psi_{\mathbf{R}_A + \mathbf{d}} \rangle \quad (4.53)$$

$$\gamma_3 = \langle \Psi_{\mathbf{R}_A + \mathbf{a}_2} | H | \Psi_{\mathbf{R}_A + \mathbf{d}} \rangle. \quad (4.54)$$

Ved at bestemme determinanten af matricen fås følgende andengradslikning i  $\varepsilon(\mathbf{k})$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 - (-\gamma_1 - \gamma_2 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} - \gamma_3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2})(-\gamma_1 - \gamma_2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} - \gamma_3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2}) = 0, \quad (4.55)$$

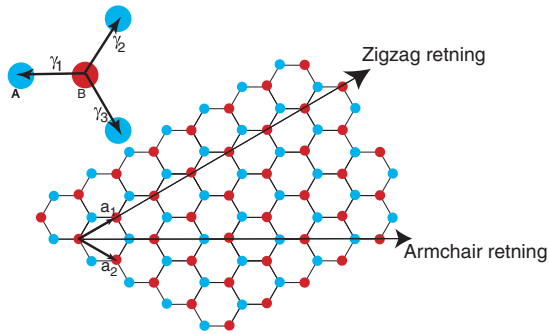
hvilket giver os egenenergiene

$$\varepsilon_{\mathbf{k}^{\pm}} = \pm \left[ \gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 + 2\gamma_1\gamma_2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + 2\gamma_1\gamma_3 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + 2\gamma_2\gamma_3 \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.56)$$

Nu kan båndstrukturen med krumningseffekter inkluderet findes ved at indsætte  $\mathbf{k}$  fra ligning (4.30), og det vil vi nu se i to tilfælde.

### 4.3.2 Krumningseffekt i armchair rør

Vi vil nu bruge resultatet fra ligning (4.56) til at vise, at der ikke åbner sig et båndgab i båndstrukturen for armchair rør. Vi ser på figur 4.10 hvordan armchair retningen er defineret, og hvordan zigzag retningen er defineret. På grund



Figur 4.10: Vi kan se, hvordan vi definerer de to retninger armchair og zigzag. Krumningseffekterne i armchair rør medfører at overlapintegralerne  $\gamma_2 = \gamma_3 \neq \gamma_1$ . I zigzag rør er  $\gamma_1 = \gamma_2 \neq \gamma_3$ .

af krumningseffekterne er overlapintegralet  $\gamma_2 = \gamma_3 \neq \gamma_1$ . Dette sætter vi ind i ligning (4.56), og bruger resultaterne fra dette kapitel til at udregne prikprodukterne  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1$  og  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2$ . Da båndene krydser hinanden når  $j = n$ , sætter vi også dette ind, og det giver os den modificerede dispersionsrelation

$$\begin{aligned} \varepsilon_{j=n,k\pm} &= \pm \sqrt{\gamma_1^2 - 4\gamma_1\gamma_2 \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4\gamma_2^2 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \\ &= \pm |\gamma_1 - 2\gamma_2 \cos\left(\frac{ka}{2}\right)|. \end{aligned}$$

Hvis vi sætter  $k = \frac{2\pi}{3a}$  ind i (4.57), får vi ikke 0. Vi kan dog undersøge om (4.57) har nogle nulpunkter, det vil sige om armchair rør stadig er metaller på trods af krumningseffekterne. Vi lader  $\varepsilon_{k\pm} = 0$ , og får at båndene nu krydser i punkterne

$$k_{\pm} = \pm \frac{2}{a} \cos^{-1}\left(\frac{\gamma_1}{2\gamma_2}\right). \quad (4.57)$$

Dette betyder, at krumningseffekten i armchair rør flytter punkterne hvor, båndene krydser, men introducerer ikke noget båndgab, da  $\frac{\gamma_1}{2\gamma_2} < 1$  for realistiske ændringer af  $\gamma_1$  og  $\gamma_2$  i forhold til hinanden. Lad os nu undersøge, hvordan det hænger sammen i zigzag rør.

### 4.3.3 Krumningseffekt i zigzag rør

Vi betragter figur 4.10, og ser at i zigzag rør er overlapintegralerne  $\gamma_1 = \gamma_2 \neq \gamma_3$ . Dette sætter vi ind i ligning (4.56), og bruger samtidig, at i zigzag rør krydser båndene når  $j = \frac{2n}{3}$  (eller  $j = \frac{4n}{3}$  hvilket giver samme resultat). Vi får da den modificerede dispersionsrelation for zigzag rør til at være

$$\varepsilon_{j=\frac{2n}{3},k\pm} = \pm \sqrt{\gamma_1^2 + \gamma_3^2 - 2\gamma_1\gamma_3 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right)}. \quad (4.58)$$

Vi kan prøve at finde ud af, hvor båndene krydser hinanden ved at sætte  $\varepsilon_{k\pm} = 0$ , og det giver os følgende betingelse:

$$\cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) = \frac{\gamma_1^2 + \gamma_3^2}{2\gamma_1\gamma_3}. \quad (4.59)$$

Funktionen på venstre side kan antage værdier mellem  $-1$  og  $1$ , så for at denne ligning skal have løsninger skal funktionen på højre side et sted i sit værdiområde antage værdien mellem  $-1$  og  $1$ . Dette lader sig imidlertid ikke gøre for denne funktion, da  $\gamma_1$  ikke må antage samme værdi som  $\gamma_3$ , og derfor kan vi se at båndene på grund af krumningseffekter aldrig krydser hinanden i zigzag rør. Dermed har zigzag rør et lille båndgab. Størrelsen af dette båndgab er af flere beregnet til at være i størrelsesordenen  $10\text{meV}$  [1, 24, 27]. Det er desuden blevet observeret af Dai et al., at dette båndgab virkelig er i denne størrelsesorden [28]. Desuden har J.Lu et al. vist [29] at zigzag rør er specielle i forhold til armchair rør, da metalliske zigzag rør nemmere kan påvirkes ved tryk på rørene til at være halvledende end metalliske armchair rør.

På grund af krumningseffekternes betydning for båndstrukturen deler man typisk kulstofnanorørene op følgende tre typer:

**Metalliske rør** Kulstofnanorør uden båndgab. Denne kategori indeholder kun armchair rør:  $n = m$ .

**Lille båndgabs halvledere** Metalliske kulstofnanorør, der på grund af krumningseffekter har et lille båndgab. Disse kaldes ofte quasimetalliske. Denne kategori indeholder blandt andet metalliske zigzag rør. Her gælder  $\frac{n-m}{3} \in \mathbb{Z}$  og  $n \neq m$ .

**Halvledende rør** De "ægte" halvledende rør. Denne kategori består af rør, hvor  $\frac{n-m}{3}$  ikke er et heltal.

Krumningseffekten vil være mindre betydningsfuld for rør med diameter større end  $C_{60}$ , hvilket er påvist eksperimentelt [6] (p. 71).

## 4.4 Transportegenskaber

Et metallisk kulstofnanorør har to bånd tæt ved Fermi-niveauet, der kan lede en strøm. Hver  $k$ -værdi i båndene kan bidrage med to elektroner, når vi tager spin med. Hvis vi betragter et kulstofnanorør som en perfekt ballistisk leder, det vil sige elektronerne oplever ingen uelastiske spredninger, er konduktansen da givet ved Landauer formelen

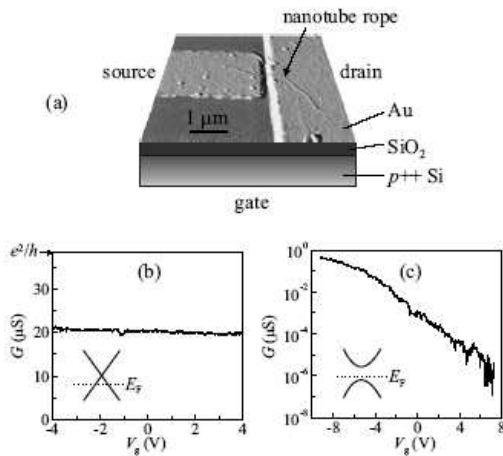
$$G = \frac{4e^2}{h}T, \quad (4.60)$$

hvor  $e$  er elektronens ladning,  $h$  er plancks konstant, og  $T$  er transmissionskoefficienten gennem prøven. På grund af kontaktresistans, og uelastiske spredninger, er konduktansen for et nanorør dog ikke helt givet ved denne formel. Hvis vi istedet antager, at elektronerne oplever så mange uelastiske spredninger at, konduktansen er diffusiv, kan man beskrive konduktiviteten ved Drude formelen:

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m^*}, \quad (4.61)$$

hvor  $\tau$  er relaxationstiden,  $m^*$  er den effektive masse og  $n$  er ladningsbærertætheden. Både næsten-ballistisk transport, og diffusiv transport er observeret eksperimentelt. Ofte er enkeltvæggede rør ved lave temperaturer ballistiske og mangevæggede rør er diffusive.

For de halvledende rør ligger Fermi-niveauet midt imellem ledningsbåndene og valensbåndene, og der vil således kun kunne ledes strøm ved termisk eksitation fra valensbåndet til ledningsbåndet. De elektriske egenskaber for kulstofnanorør



Figur 4.11: Øverst på figuren vises, hvordan et nanorør forbinder to elektroder, og hvordan det dopede Si-substrat virker som en gate. Nederst til venstre ses, hvordan konduktansen for et metallisk rør ikke afhænger af gatespændingen, da der er frie tilstande, der kan lede en strøm uanset hvor Fermi-niveauet ligger. Nederst til højre ses, hvordan et halvledende rør kan gøres metallisk ved at flytte Fermi-niveauet væk fra båndgabet. Læg mærke til den logaritmiske skala på figuren nederst til højre. Figur taget fra [30].

kan måles eksperimentelt ved at lade røret indgå i et kredsløb, som vi kan se på figur 4.11 [30]. Et nanorør forbinder to elektroder, og et dopet Si substrat virker som en gate, der kan skabe et elektrostatisk potentiale, der kan tømme røret for elektroner, når gatespændingen varieres, svarernde til at hæve eller sænke Fermi-niveauet. Vi kan til venstre se, hvordan et metallisk rørs egenskaber ikke er afhængigt af gatespændingen, da der altid er frie tilstande der kan lede en strøm uanset hvor Fermi-niveauet ligger. Til højre kan vi se hvordan konduktansen gennem et halvledende rør afhænger stærkt af gatespændingen. Ved at flytte Fermi-niveauet kan det gøres metallisk.

## 4.5 Afsluttende kommentar

Vi har nu studeret kulstofnanorørs båndstruktur udfra tighbinding approksimationen for grafit. Opsplitningen af grafits todimensionelle dispersionsrelation i

endimensionelle bånd betyder, at nanorør kan være enten halvledende eller metalliske. De halvledende rør kan gøres metalliske ved at flytte Fermi-niveauet, og vi vil i næste kapitel se, at det er muligt at gøre metalliske rør halvledende ved at trække i rørene.

## Kapitel 5

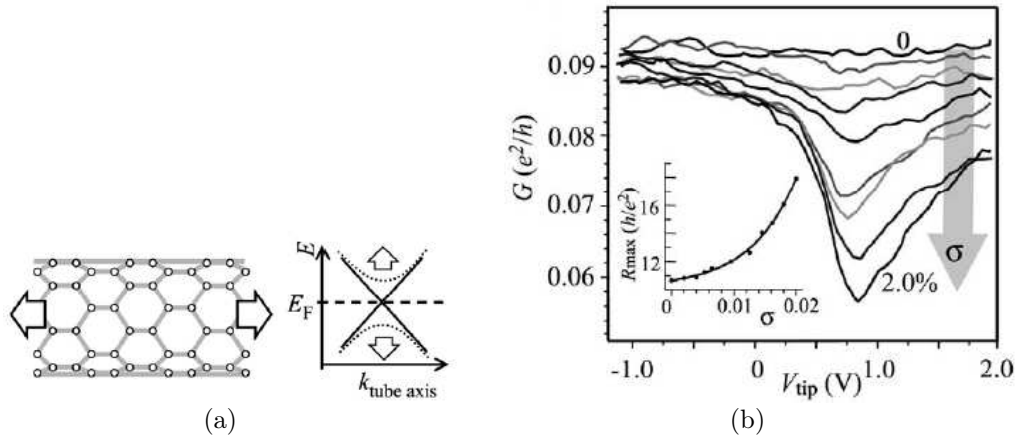
# Kulstofnanorørs egenskaber under træk

Det faktum at kulstofnanorør kan være halvledende, gør dem automatisk til en kommende kandidat til at indgå i elektroniske kredsløb som transistorer. Da det har vist sig, at metalliske rør også kan blive halvledende ved mekanisk påvirkning, er dette et område, der forskes i, for eksempel med henblik på at lave nye ultra følsomme nanosensorer. Vi vil i dette kapitel studere kulstofnanorørs elektromekaniske (EM) egenskaber, det vil sige de elektriske egenskaber under påvirkning af mekanisk stress. I vores tilfælde når der trækkes i rørene. Eksperimenter har vist at resistansen ændrer sig i kulstofnanorør, når der trækkes i dem [31, 32, 33]. Vi vil vise, at noget af denne resistansændring kan forklares ved, at bindingslængderne mellem kulstofatomerne bliver forskellige, hvilket medfører, at der åbnes et båndgab, når man trækker i rørene. Antallet af ladningsbærere falder, hvilket vil medføre en øget resistans. For enkelte typer halvledende rør ser vi, at det modsatte også er tilfældet, nemlig at resistansen falder med stræk. Vi vil med en simpel model, der tager udgangspunkt i tighbinding båndstrukturen, forsøge at vise hvordan båndgabets ændrer sig som funktion af, hvor meget der trækkes i rørene.

Dai et al. viste i deres eksperiment at ændringer i båndstrukturen ikke forklarer resistansændringen ved træk endegyldigt [31]. Der er andre ukendte faktorer på spil, end blot modificering af båndstrukturen. Derfor vil vi kort gennemgå udvalgte artikler for at give et overblik over problemstillingen med hovedvægt på Dai et al.s arbejde, inden vi går igang med at studere båndstrukturen under træk.

### 5.1 Eksperimentelle resultater

I 2000 publicerede Tombler et al. et studie, hvori de undersøgte EM-egenskaberne for enkeltvæggede kulstofnanorør, der blev påvirket med et atomic force micro-

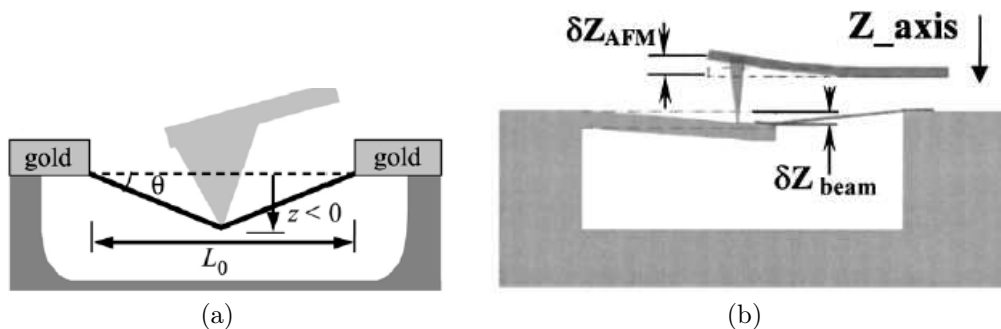


Figur 5.1: Figur 5.1(a) viser et zigzag nanorør, der bliver strukket. Til højre ses dispersion-relationen. De optrukne linjer er før trækket, og de stiplede linjer er efter trækket. Det ses hvordan der åbner sig et båndgab. Figur 5.1(b) viser et resultat fra Minot et al.s artikel. Det viser målinger af konduktansen for et metallisk rør som funktion af gatespændingen. Når der ikke trækkes i røret er det et metal. Når der trækkes i røret, kommer der et dyk i konduktansen som bliver større, jo mere der trækkes i røret. Det skal bemærkes at på figur 5.1(b), er symbolet for trækket  $\sigma$ , hvor vi i vores arbejde har brugt  $\epsilon$ . Figurer taget fra [33].

scope (AFM) [32]. En AFM-tip trykkede ned på et kulstofnanorør, der var hængt op mellem to elektroder (se figur 5.2(a)), hvilket resulterede i en lokal deformation af røret, og et træk af røret i aksens retning. På figur 5.2(a) kan man se, hvordan AFM-tippen trykker direkte ned på kulstofnanorøret. Eksperimentet viste, at konduktansen blev reduceret med op til to størrelsesordner. For at forklare dette, modellerede Tombler AFM-tippen, som enden af et (5,5) metallisk rør, der trykkede ned på det frithængende kulstofnanorør. De beregnede konduktansen gennem systemet ved hjælp af blandt andet Landauer-Büttiker formelen [34]. De nåede frem til, at lokale deformationer af røret var skyld i faldet i konduktansen. Bindingskonfigurationen ændrede sig lokalt, så  $sp^2$  konfigurationen ændrede sig til en  $sp^3$  konfiguration, hvilket medførte et fald i  $\pi$ -elektron tætheden. Og da de svagt lokaliserede  $\pi$ -elektroner er hovedårsagen til kulstofnanorørs elektriske ledningsevne, kunne dette forklare hvorfor konduktansen faldt i deres system.

Denne forklaring virker umiddelbart korrekt. Men i 2002 publicerede Maiti et al. et teoretisk studie, der viste, at årsagen til konduktansfaldet snarere skyldtes ændringer i båndstrukturen på grund af trækket i rørene, end på grund af lokale ændringer i bindingskonfigurationerne [35]. Maiti modellerede AFM-tippen som en 15-atomers Li-nål ved hjælp af tætheds funktional teori. Deres beregninger viste, at bindingskonfigurationerne ikke ændrede sig, men at tilstandstætheden i området omkring Fermi-niveauet falder, både i den del af røret, som trykkes af AFM-tippen og den del af røret, der trækkes. Af dette konkluderes at faldet i





Figur 5.2: På figur 5.2(a) ses, hvordan en AFM-tip trykker direkte ned på et kulstofnanorør [33]. På figur 5.2(b) ses, hvordan der trykkes ned på en bevægelig stang. Denne opstilling giver en mere direkte måling af EM-egenskaberne under uniformt træk, hvor lokale effekter undgås [31].

konduktans skyldes et træk af røret.

Minot et al. udførte en variant af Tomblor et al.s forsøg [33]. Udover at trykke ned på rørene med en AFM-tip, brugte de samtidig AFM-tippen som en elektrostatiske gate. Deres forsøg viste, at ved påvirkning af rørene med AFM-tippen fik nogle halvledende rør øget konduktans, imens et andet halvledende rør og to metalliske rørs konduktans faldt, imens to andre metalliske rørs konduktans var uændret. De fandt årsagen til ændringen i rørenes konduktans ved at variere gatespændingen fra -1.0V til 2.0V ved et givet tryk af AFM-tippen. Ved at variere gatespændingen på denne måde kunne de se, at båndgabet i de forskellige bånd blev modificeret, når man trykkede på rørene. De rør der havde et konduktansfald fik et båndgab, der blev større, jo mere der blev trukket i røret. På figur 5.1(a) ses, hvordan der åbner sig et båndgab i dispersionsrelationen for et zigzag rør, når der trækkes i dette. På figur 5.1(b) ses, hvordan der udvikles et båndgab i et metallisk rør, når der trækkes i det. Pilen nedad betyder øget træk i rørene. Således nåede Minot frem til samme konklusion som Maiti et al, nemlig at konduktansfaldet skyldes træk af rørene.

Disse eksperimenter viser, at kulstofnanorørs elektriske egenskaber ændrer sig under mekanisk påvirkning. Selvom Minots eksperiment lader til at vise, at det er træk i røret og ikke en lokal deformation, der påvirker konduktansen for rørene, kan det ikke udelukkes, at lokale effekter spiller en rolle. For at undersøge dette nærmere, har Dai et al. designet et eksperiment, der tillader en mere direkte måling af betydningen af et uniformt træk af rørene, uden at der trykkes ned på dem med en AFM-tip [31]. På denne måde undgår man altså en mulig deformationseffekt som i forsøgene foroven. Derfor går vi nu lidt mere i detalje med dette forsøg i det følgende afsnit.

## 5.2 Dais forsøg

Vi vil i dette afsnit beskrive det forsøg Dai et al. udførte som beskrevet i [31].

### 5.2.1 Gaugefaktor for kulstofnanorør

Kulstofnanorørs elektriske resistans ændres, når man trækker i dem, og derfor er vi interesserede i den såkaldte piezo-resistive gauge faktor, som fortæller om, hvor stor den ændrede elektriske resistans er i forhold til trækket af røret. Den defineres som

$$\beta_{GF} = \frac{\delta R}{R_0 \epsilon}. \quad (5.1)$$

Her er  $R_0$  materialets resistans uden træk, og  $\delta R$  er resistansændringen ved længdeændring  $L \rightarrow (1 + \epsilon)L$ . Den typiske værdi for konventionelle dopede Si træk sensorer er omkring  $\beta_{GF} \sim 200$ . I Dais forsøg målte de gaugefaktorer for alle tre typer kulstofnanorør. De quasimetalliske rør havde de højeste gaugefaktorer på  $\beta_{GF} \sim 600 - 1000$ , hvilket gør dem til gode kandidater til at indgå i følsomme nanosensorer, som måler små variationer af stress.

### 5.2.2 Forsøgsopstilling

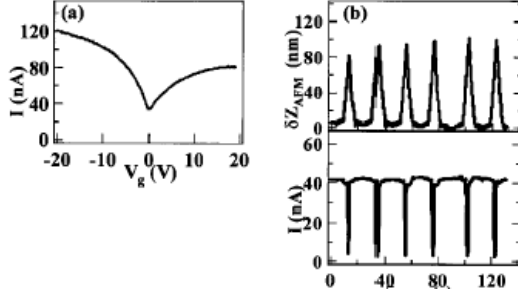
Forsøget blev udført ved stuetemperatur. En skitse af Dais eksperiment ses på figur 5.2(b). Et enkelt rør hænger mellem to elektroder. Den ene elektrode sidder på en fast platform, og den anden sidder på en bevægelig stang af Poly-Silicium. En AFM-tip trykker ned på den bevægelige stang, som dermed bøjer, og hiver i nanorøret. Da nanorøret ikke hænger helt stramt mellem elektroderne, skal stangen trykkes en længde  $\delta Z^0$  ned, før røret hænger stramt. Når stangen er trykket en længde  $\delta Z^0 + \delta Z^1$  ned, hvor  $\delta Z^1$  er længden stangen trykkes ned efter røret hænger stramt, så er længdeforøgelsen af røret givet ved:

$$\epsilon \equiv \frac{L'_T - L_T}{L_T} = \frac{\sqrt{L_0^2 + (\delta Z^0 + \delta Z^1)^2}}{\sqrt{L_0^2 + (\delta Z^0)^2}} - 1, \quad (5.2)$$

hvor  $L_T$  er længden af røret før strækningen, og  $L'_T$  er længden af røret efter strækningen og  $L_0$  er længden mellem elektroderne, når AFM-tippen ikke er trykket ned.

De enkelte nanorør blev i starten af forsøget karakteriseret som metalliske, quasimetalliske eller halvledende ved at variere gatespændingen. Et eksempel på dette kan ses til venstre på figur 5.3. Desuden udførte de gentagne stræk af nanorørene. Ved værdier  $\epsilon \geq 0.01$  ændres konduktansen irreversibelt, sandsynligvis på grund af at rørene blev trukket delvis ud af kontakterne, når der blev trykket meget ned på stangen. For små stræk  $\epsilon \leq 0.01$  derimod var strækket reversibelt, og derfor ændrede et lille stræk ikke væsentligt ved modstanden ved

kontakterne til røret. Vi kan på figur 5.3 til højre se, hvordan strømmen ændrer sig reversibelt, når der trykkes lidt ned med AFM-tippen.



Figur 5.3: Figuren til venstre viser  $I - V_g$  karakteristikken for et quasimetallisk rør. Til højre ses sammenhængen mellem trykket med AFM-tippen, og ændringen i strømmen gennem røret. Ændringen ses at være reversibel. [31]

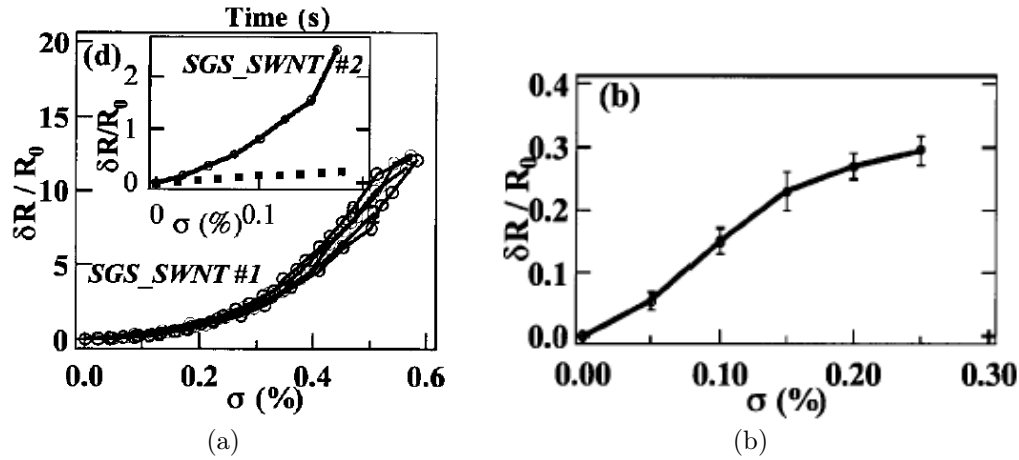
### 5.2.3 Dai et al.s resultater

Selve forsøget bestod i at måle resistansen som funktion af længdeforøgelsen. På figur 5.4(a) kan vi se, hvordan den normaliserede resistansændring  $\frac{\delta R}{R_0}$  plottes som funktion af  $\epsilon$  for et quasimetallisk rør. Ved små træk  $\epsilon < 0,002$  er resistansændringen lineær, og stiger derefter kraftigere. Den piezo-resistive gauge faktor blev for de quasimetalliske rør målt til at ligge på  $\beta_{GF} \sim 600 - 1000$ . Der blev også målt på metalliske og halvledende rør. På figur 5.4(b) kan vi se resistansændringen som funktion af  $\epsilon$  for et halvledende rør. De halvledende rør havde gaugefaktorer på  $\beta_{GF} \sim 150$ . De metalliske rør opnåede en  $\beta_{GF} \sim 40 - 60$ . Således kan vi se, at de metalliske rør er de mest robuste overfor denne mekaniske påvirkning, ligesom de metalliske rør heller ikke får noget lille ekstra båndgab på grund af krumningseffekter. Dai nævner kort at de enkelte gange målte en stigning i konduktans som funktion af trækket. Vi vil senere se, hvad dette muligvis kan skyldes.

Selvom Dais eksperiment stemmer kvalitativt overens med det forventede, er de fundne resistansændringer for de metalliske og quasimetalliske rør større end forventet. For de quasimetalliske rør modellerer Dai et al. resistansændringen som

$$R(\epsilon) = R_c + R' \left( 1 + e^{\frac{E_g(\epsilon)}{2k_B T}} \right), \quad (5.3)$$

hvor  $R_c$  er kontaktresistansen,  $R'$  er en prefaktor og  $E_g$  er båndgabet. For  $\frac{\delta R(\epsilon)}{R} \sim 1$  kræves at båndgabet øges med 45 meV, og dette kræver ifølge [38] en  $\epsilon > 0,005$ , hvilket er i modstrid med den observerede  $\epsilon > 0,001$ . Sammenlignet med teorierne omkring båndgab, der fokuserer på at båndgabet ændres, når rørene strækkes [37, 38], giver eksperimentet således en langt højere ændring i resistansen end forventet. Der kan således være andre fysiske mekanismer på spil. Det kunne eksempelvis være en ændret elektron-phonon vekselvirkning eller øget urenhedsspredning. En udvidelse af Dai et al.s forsøg kunne være at variere  $V_g$  ved fastholdt træk, ligesom Minot et al. gjorde det. Det ville give yderligere informationer om



Figur 5.4: Figur 5.4(a) viser resistansændringen for et quasimetallisk rør. Den lille firkant viser et andet quasimetallisk rør. De små firkanter viser, hvad teorien forudsiger ifølge Dai et al. Figur 5.4(b) viser resistansændringen som funktion af trækket for et halvledende rør. Da dette rør normalt ikke leder ved  $V_g = 0V$  blev dette forsøg udført ved  $V_g = -20V$  for at gøre det ledende. Læg igen mærke til at  $\sigma$  betegner trækket i % [31].

båndstrukturen under homogent træk. Desuden kunne forsøget udføres ved varieret temperatur. Dette kunne blandt andet give informationer af phononernes betydning.

## 5.3 Overlapintegralets afhængighed af bindingslængden

Når man trækker i et kulstofnanorør, bliver de enkelte bindinger længere. Derfor ændres værdien af de forskellige overlapsintegraler. Vores mål med dette afsnit er at beregne overlapintegralet  $\gamma_0$ 's afhængighed af afstanden mellem atomerne  $d$ . Vi vil bruge en simpel model til at beregne dette, nemlig ved at bruge orbitalerne for et brint-lignende atom [36].

### 5.3.1 Hamiltonoperatoren

Overlapintegralet er mellem  $2p_z$ -orbitalerne på to naboatomer, og er givet ved:

$$\gamma(\mathbf{d}) = - \int d\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{d}) H \Psi(\mathbf{r}) \quad (5.4)$$

Læg mærke til at vi tidligere har defineret  $\gamma$  som positiv, og derfor indføres her et minus foran integralet. Hamiltonoperatoren for dette system består af elektronens kinetiske energi og den potentielle energi fra begge atomer. Vi ser bort

fra elektron-elektron vekselvirkninger og elektronens vekselvirkning med resten af atomerne i gitteret. Derfor er Hamiltonoperatoren:

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{Ze_0^2}{|\mathbf{r}|} - \frac{Ze_0^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}|}, \quad (5.5)$$

hvor  $e_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ ,  $e$  er elektronens ladning,  $m$  er elektronens masse,  $\epsilon_0$  er vakuumpermittiviteten og  $Z$  er antallet af kerneladninger. Hvert kulstofatom har seks elektroner, og vi har kun medtaget  $2p_z$ -orbitalen i vores tightbinding beregning. Vi bruger bølgefunktionen for et hydrogenlignende atom givet i sfæriske koordinater ved [40](p. 454):

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (5.6)$$

hvor  $n, l, m$  er de tre kvantetal for et atom. Egenenergien  $E_n$  er givet ved

$$E_n = -\frac{Z^2 \mathbb{R}}{n^2}, \quad (5.7)$$

hvor  $\mathbb{R} = 13.6\text{eV} = \frac{e^2}{2a_0}$  er Rydbergs konstant, og  $a_0 = \frac{\hbar}{me^2} = 0.53\text{\AA}$  er Bohr-radius. For  $2p_z$ -orbitalen er kvantetallenes værdi  $n = 2, l = 1, m = 0$ , og vi får således bølgefunktionen med lidt hjælp fra [40] til:

$$\varphi_{210}(r, \theta, \phi) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{\sqrt{3}a_0} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}. \quad (5.8)$$

Ved at bruge denne kan vi nu regne overlapintegralet ud. Vi sætter (5.5) og (5.6) ind i (5.4), og overlapintegralet får da følgende to led:

$$\gamma(\mathbf{d}) = -E_2 \int d\mathbf{r} \varphi_{210}^*(\mathbf{r} - \mathbf{d}) \varphi_{210}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \varphi_{210}^*(\mathbf{r} - \mathbf{d}) \frac{Ze_0^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}|} \varphi_{210}(\mathbf{r}). \quad (5.9)$$

Vi har brugt, at  $\varphi_{210}(\mathbf{r})$  er egenfunktion til de første to led i (5.5). Her er  $E_2 = -144\text{eV}$  og nu beregnes de to led ved hjælp af numerisk integration.

### 5.3.2 Første led

Vi vil nu beregne første led i  $\gamma(\mathbf{d})$ , som vi nu kalder  $\gamma_a(\mathbf{d})$ . Vi laver et koordinatskifte fra sfæriske koordinater til kartesiske koordinater. Vi bruger transformationerne  $z = r \cos(\theta)$  og  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ , og sætter dem ind i (5.8) og får:

$$\varphi_{210}(\mathbf{r}) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{\sqrt{3}a_0} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z e^{-\frac{Z}{2a_0} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (5.10)$$

Desuden vælger vi  $\mathbf{d}$  til  $\mathbf{d} = (0, d, 0)$ , og derfor fås

$$\varphi_{210}(\mathbf{r} - \mathbf{d}) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{\sqrt{3}a_0} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z e^{-\frac{Z}{2a_0} \sqrt{x^2 + (y-d)^2 + z^2}}. \quad (5.11)$$

Vi sætter disse funktioner ind i første led i (5.9), og laver en substitution for alle tre koordinater  $x = \tilde{x}\frac{2a_0}{Z}$ , hvilket medfører  $dx = d\tilde{x}\frac{2a_0}{Z}$ . Det giver os følgende integrale:

$$\gamma_a(\tilde{d}) = 122.4\text{eV} \times \frac{4}{\pi} \int_0^\infty d\tilde{x} \int_{-\infty}^\infty d\tilde{y} \int_0^\infty d\tilde{z} e^{-\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2 + \tilde{z}^2}} \tilde{z}^2 e^{-\sqrt{\tilde{x}^2 + (\tilde{y} - \tilde{d})^2 + \tilde{z}^2}}. \quad (5.12)$$

Vi har desuden brugt, at integranden er lige i  $\tilde{x}$  og  $\tilde{z}$ . Vi har indført

$$\tilde{d} = \frac{Zd}{2a_0}, \quad (5.13)$$

hvilket uden træk er  $\tilde{d}_0 = \frac{6a_{c-c}}{2a_0} = 8.05$ . Vi har brugt  $d_0 = a_{c-c}$  som er afstanden mellem to kulstofatomer uden stræk. Med denne værdi er (5.12) i Mathematica beregnet ved hjælp af numerisk integration. Dette integrale skal i princippet integreres fra 0/minus uendelig til uendelig, men vi kan begrænse integrationsområdet ved at trunkere grænserne. Numerisk analyse af integralet viser nemlig at over (under) en hvis grænse, giver integralet ikke noget yderligere bidrag. Således er værdien af  $\gamma_a(\mathbf{d})$  beregnet til:

$$\gamma_a(8, 05) = 2, 72\text{eV}. \quad (5.14)$$

### 5.3.3 Andet led

Det andet led i (5.9) kaldes nu for  $\gamma_b(\mathbf{d})$ . Dette vil vi nu beregne. Vi finder først  $|\mathbf{r} - \mathbf{d}| = \sqrt{x^2 + (y - d)^2 + z^2} = \frac{2a_0}{Z} \sqrt{\tilde{x}^2 + (\tilde{y} - \tilde{d})^2 + \tilde{z}^2}$ , hvor vi har brugt samme koordinatskifte som foroven. Derved fås:

$$\begin{aligned} \gamma_b(\tilde{d}) = 103.9\text{eV} \times Z \int_0^\infty d\tilde{x} \int_{-\infty}^\infty d\tilde{y} \int_0^\infty d\tilde{z} e^{-\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2 + \tilde{z}^2}} \\ \times \frac{\tilde{z}^2}{\sqrt{\tilde{x}^2 + (\tilde{y} - \tilde{d})^2 + \tilde{z}^2}} e^{-\sqrt{\tilde{x}^2 + (\tilde{y} - \tilde{d})^2 + \tilde{z}^2}}, \end{aligned} \quad (5.15)$$

hvor  $\frac{Z\mathbb{R}4}{\pi} = 103, 9\text{eV}$ . Værdien af dette integrale er i Mathematica beregnet ved numerisk integration til at være

$$\gamma_b(8, 05) = 2, 39\text{eV}. \quad (5.16)$$

### 5.3.4 Lineær afhængighed

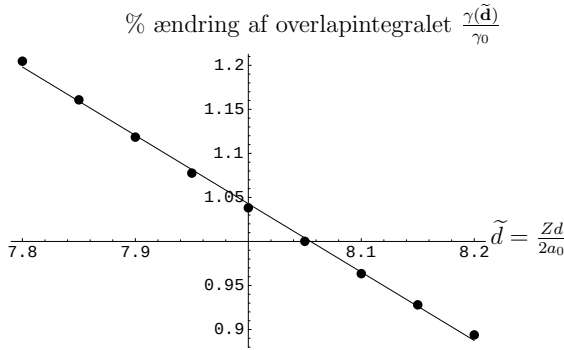
Vi kan nu beregne vores værdi af overlapintegralet  $\gamma_0$  uden træk af kulstofnanorøret. Det bliver i denne simple model til

$$\boxed{\gamma_0 = \gamma_a(8, 05) + \gamma_b(8, 05) = 5.12\text{eV}.} \quad (5.17)$$

Denne værdi er ikke så langt fra de 3eV, som vi har brugt som værdi hvilket egentlig er ganske interessant, når man tænker på at vi blot har brugt atomare orbitaler for et brintlignende atom. Vi ved fra de eksperimenter, der er foretaget med mekanisk træk af nanorør, at den maksimale belastning af røret er omkring 2 % forlængelse af røret. Så derfor er det tilstrækkeligt at beregne værdier af  $\gamma(\tilde{d})$  i et interval der er  $7,8 < \tilde{d} < 8,2$ . Vi har beregnet værdierne i dette interval numerisk i Mathematica. På figur 5.5 kan vi se, hvordan der er en lineær afhængighed omkring værdien  $\tilde{d}_0 = 8,05$ . Ved at fitte kan man få linjens ligning. Således kommer vi frem til det endelige resultat. Overlapsintegralet er med god tilnærmelse lineært omkring  $\tilde{d} = \tilde{d}_0 = 8.05$ :

$$\gamma(\tilde{d}) = \gamma_0(\alpha - \beta\tilde{d}) = \gamma_0(7.25 - 0,78\tilde{d}). \quad (5.18)$$

I de følgende afsnit udregner vi dispersionsrelationen for rør under træk. Når



Figur 5.5: Figuren viser, hvordan overlapintegralet ændrer sig i procent. Punkterne er de beregnede værdier fra den numeriske integration, og plottet er det lineære fit. Der er en lineær afhængighed omkring  $\tilde{d} = 8,05$  med en meget god tilnærmelse.

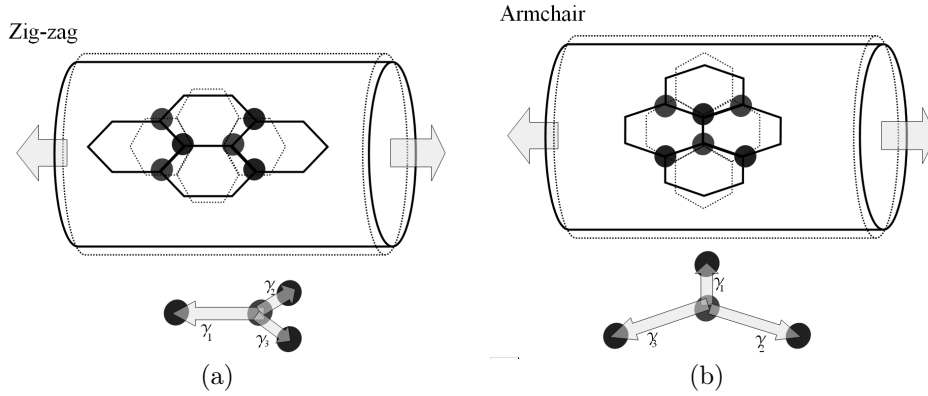
vi skal plotte båndstrukturen, vil vi bruge (5.18). Vi bruger dog kun overlapintegralets afstandsafhængighed, og ikke værdien  $\gamma_0 \simeq 5\text{eV}$ , men istedet bruger vi  $\gamma_0 = 3\text{eV}$  hvilket er fundet ved hjælp af Ab Initio metoder [6].

## 5.4 Kulstofnanorør som kontinuert medium

Vi antager, at vores kulstofnanorør opfører sig som et kontinuert materiale, hvilket er en ofte brugt approksimation [37, 38, 39, 41]. Når vi trækker i vores rør, bliver rørets længde  $L \rightarrow (1 + \epsilon)L$ , hvor  $\epsilon$  er længdeforøgelsen, og rørets diameter bliver  $(1 - \epsilon\sigma)D$ , hvor  $\sigma$  er Poissons forhold, der er defineret som forholdet mellem længdeændringen og diameterens ændring. For nanorør er  $\sigma \simeq 0.2$  hvilket er fundet ved numeriske beregninger [41]. Hvis vi opløser en vektor  $\mathbf{b}$  i dens orthogonale komponenter, kan vi beskrive, hvordan den kommer til at se ud efter trækket [41]:

$$\mathbf{b} \rightarrow \mathbf{b}' = (1 + \epsilon)(\mathbf{b} \cdot \hat{\mathbf{T}}) \cdot \hat{\mathbf{T}} + (1 - \epsilon\sigma)(\mathbf{b} \cdot \hat{\mathbf{C}}_h) \cdot \hat{\mathbf{C}}_h, \quad (5.19)$$

hvor  $\hat{\mathbf{T}} = \frac{\mathbf{T}}{|\mathbf{T}|}$  og  $\hat{\mathbf{C}}_h = \frac{\mathbf{C}_h}{|\mathbf{C}_h|}$ . Vi vil bruge (5.19) til at finde ændringerne i længderne mellem kulstofatomerne, når vi trækker i rørene. Vi kan se på figurene 5.6(a)



Figur 5.6: Figurene viser, hvordan bindingslængderne ændrer sig ved træk af henholdsvis zigzag og armchair rør [41].

og 5.6(b), hvordan et træk i rørets længderetning ændrer bindingslængderne. Vi vil nu udlede de to dispersionsrelationer for henholdsvis zigzag og armchair rør under træk, og for enkeltheds skyld tager vi ikke højde for båndstrukturens ændring på grund af krumningen.

## 5.5 Træk af armchair rør

Vi starter med at beregne dispersionsrelationen for et armchair rør, der bliver trukket i.

### 5.5.1 Dispersionsrelation for armchair rør ved træk

Når vi trækker i røret, ændrer basisvektorerne sig, så  $\mathbf{a}_1 \rightarrow \mathbf{a}'_1$  og  $\mathbf{a}_2 \rightarrow \mathbf{a}'_2$ . Dette medfører, at det reciproke gitter ændrer sig så  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$ . Vi kan se på figur 5.7, hvordan basisvektorerne ligger i forhold til den retning vi trækker i. Da det er et armchair rør, trækker vi opad på tegningen. Vi bruger ligning (5.19) til at modificere basisvektorerne:

$$\mathbf{a}'_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} (1 - \epsilon\sigma)\sqrt{3} \\ (1 + \epsilon) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}'_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} (1 - \epsilon\sigma)\sqrt{3} \\ -(1 + \epsilon) \end{pmatrix}. \quad (5.20)$$

Ved at bruge  $\mathbf{a}'_i \cdot \mathbf{b}'_j = 2\pi\delta_{ij}$ , kan vi finde basisvektorerne for det reciproke gitter til

$$\mathbf{b}'_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\epsilon\sigma)\sqrt{3}} \\ \frac{1}{(1+\epsilon)} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}'_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\epsilon\sigma)\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{(1+\epsilon)} \end{pmatrix}. \quad (5.21)$$

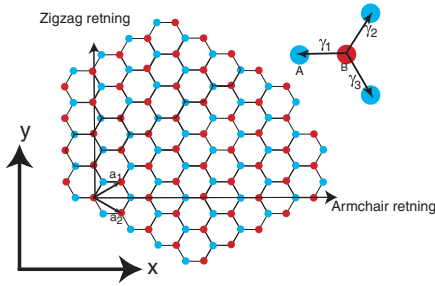
Vi kan på figur 5.6(b) se retningen af trækket, og vi kan sammenligne med figur 5.7, og se, at to af overlapintegralerne ændrer sig på samme måde på grund af



symmetrien. Derfor får vi  $\gamma_2 = \gamma_3$ , som ikke er lig med  $\gamma_1$ . Vi kan bruge ligning (4.56), og sætte  $\gamma_2 = \gamma_3$  ind. Det giver os følgende resultat:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}'\pm} = \pm \sqrt{\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2 + 2\gamma_1\gamma_2 \cos(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}'_1) + 2\gamma_1\gamma_2 \cos(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}'_2) + 2\gamma_2^2 \cos(\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{a}'_1 - \mathbf{a}'_2))}, \quad (5.22)$$

hvor vi har brugt de mærkede vektorer. Den translatoriske enhedscelle ændrer således sin størrelse (men indeholder stadig samme antal atomer), da chiralvektoren og translationsvektoren begge er givet ved basisvektorerne.



Figur 5.7: Figuren viser, hvordan vi har defineret armchair retningen og zigzag retningen. Vi har valgt en zigzag retning, der gør det nemmere at definere basisvektorerne, da basisvektorerne x- og y-komponenter ligger langs og på tværs af trækretningen.

I sidste kapitel skrev vi bølgevektoren  $\mathbf{k}$  op i en basis af de orthogonale enhedsvektorer, og brugte kvantiseringensbetingelsen på bølgevektoren omkring røret til at få  $\mathbf{k} = \frac{j}{N}(-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2) + k\frac{\mathbf{T}}{|\mathbf{T}|}$ . Vi gør det samme nu, og får  $\mathbf{k}' = \frac{j}{N}(-t_2\mathbf{b}'_1 + t_1\mathbf{b}'_2) + k\frac{\mathbf{T}'}{|\mathbf{T}'|}$ . Da  $\mathbf{C}'_h = n\mathbf{a}'_1 + n\mathbf{a}'_2$  får vi  $t'_1 = 1$  og  $t'_2 = -1$ . Således er længden af den translatoriske vektor  $|\mathbf{T}'| = a(1 + \epsilon)$ . Da  $N = 2n$  får vi bølgevektoren til at være:

$$\mathbf{k}' = \frac{j}{2n}(\mathbf{b}'_1 + \mathbf{b}'_2) + k\frac{\mathbf{a}'_1 - \mathbf{a}'_2}{a(1 + \epsilon)}. \quad (5.23)$$

Vi kan nu udføre prikprodukterne  $\mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}'_1$  og  $\mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}'_2$ :

$$\mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}'_1 = \frac{\pi j}{n} + \frac{ka}{2}(1 + \epsilon) \quad \text{og} \quad \mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}'_2 = \frac{\pi j}{n} - \frac{ka}{2}(1 + \epsilon). \quad (5.24)$$

Vi sætter dem ind i ligning, (5.22) og får dispersionsrelationen for et armchairrør udsat for et træk  $\epsilon$  til at være:

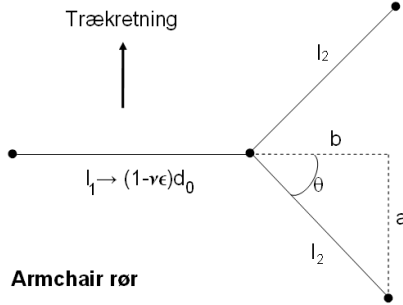
$$\varepsilon_{k,j\pm} = \pm \sqrt{\gamma_1^2 + 4\gamma_1\gamma_2 \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}(1 + \epsilon)\right) + 4\gamma_2^2 \cos^2\left(\frac{ka}{2}(1 + \epsilon)\right)}, \quad (5.25)$$

hvor  $j = 0, \dots, 2n - 1$ . Vi ser, at dette udtryk reducerer til dispersionsrelationen for armchair rør givet ved ligning (4.44) når  $\epsilon = 0$  og derved også  $\gamma_1 = \gamma_2$ . Vi ser, at FBZ nu er  $-\frac{\pi}{a(1+\epsilon)} \leq k < \frac{\pi}{a(1+\epsilon)}$ .

### 5.5.2 Bindingslængdernes ændring ved træk af armchair rør

Basisvektorerne ændrer sig, hvilket medfører, at bindingslængderne mellem atomerne ændrer sig. Vi udregner de nye bindingslængder på følgende måde. Vi kan

se på figur 5.8, at vi kan anvende Pythagoras ligning for en retvinklet trekant til at beregne, hvordan bindingslængderne ændrer sig. Vi bruger ligning (5.19), og ser at  $a = d_0 \sin \theta \rightarrow (1 + \epsilon)d_0 \sin \theta$  og  $b = d_0 \cos \theta \rightarrow (1 - \sigma\epsilon)d_0 \cos \theta$ . Derved får



Figur 5.8: Figuren viser, hvordan længderne ændrer sig for et armchair rør. Pilen viser trækretningen. Vi ser, at vi kan bruge Pythagoras for en retvinklet trekant til at finde de nye bindingslængder efter træk.

vi længderne givet ved:

$$l_1 = (1 - \epsilon\sigma)d_0 \quad (5.26)$$

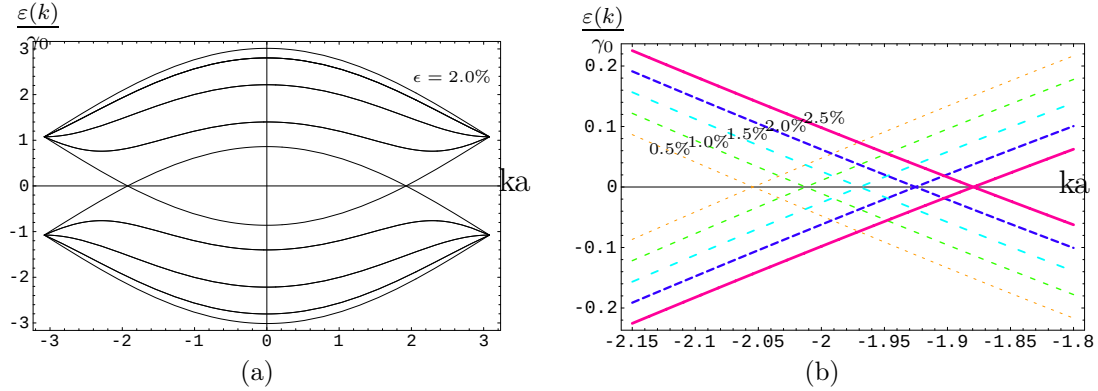
$$l_2 = \frac{d_0}{2} \sqrt{3(1 + \epsilon)^2 + (1 - \sigma\epsilon)^2}, \quad (5.27)$$

hvor  $d_0 = a_{c-c}$  er bindingslængden uden træk af røret, og vi har brugt at vinklen i det ustrakte rør er  $2\theta = 120^\circ$ .

Vi har nu udledt dispersionsrelationen, og hvordan bindingslængderne ændrer sig, når vi trækker i røret. Vi kan nu sætte udtrykket for  $l_1$  og  $l_2$  ind i (5.18). Da vi har at  $\tilde{d} = \frac{3d}{a_0}$ , får vi  $\gamma_1(\epsilon) = \gamma_0(\alpha - \beta \frac{3(1 - \sigma\epsilon)d_0}{a_0})$  og  $\gamma_2(\epsilon) = \gamma_0(\alpha - \beta \frac{3d_0}{2a_0} \sqrt{3(1 + \epsilon)^2 + (1 - \sigma\epsilon)^2})$ . Dette sætter vi ind i (5.25), og får det endelige udtryk for dispersionsrelationen for armchairrøret:

$$\begin{aligned} \epsilon_{k,j\pm} = & \pm \gamma_0 \left[ \left( \alpha - \beta \frac{3(1 - \sigma\epsilon)d_0}{a_0} \right)^2 \right. \\ & + 4 \left( \alpha - \beta \frac{3(1 - \sigma\epsilon)d_0}{a_0} \right) \left( \alpha - \beta \frac{3d_0}{2a_0} \sqrt{3(1 + \epsilon)^2 + (1 - \sigma\epsilon)^2} \right) \cos \left( \frac{\pi j}{n} \right) \cos \left( \frac{ka}{2}(1 + \epsilon) \right) \\ & \left. + 4 \left( \left( \alpha - \beta \frac{3d_0}{2a_0} \sqrt{3(1 + \epsilon)^2 + (1 - \sigma\epsilon)^2} \right)^2 \cos^2 \left( \frac{ka}{2}(1 + \epsilon) \right) \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.28) \end{aligned}$$

hvor  $j = 0, \dots, 2n - 1$ . Vi bruger ovenstående udtryk, når vi plotter båndstrukturen for et armchair rør. Vi ser på figur 5.9(a), hvordan båndstrukturen for et (4, 4) rør ser ud, når vi har trukket 2%, det vil sige  $\epsilon = 0.02$ . Der åbner sig ikke noget båndgab, men som vi kan se på figur 5.9(b), flytter krydsningspunktet sig ind mod midten af FBZ, jo mere vi trækker i røret. Vi ved, at båndene i armchair rør krydser hinanden for  $j = n$  når  $\epsilon = 0$ . Hvis vi sætter dette ind i ligning (5.25),



Figur 5.9: I figur 5.9(a) ser vi båndstrukturen for et (4,4) rør, der er trukket 2% længere. FBZ er blevet lidt mindre, og båndkrydsningerne har bevæget sig lidt ind mod midten. På figur 5.9(b) er plottet, hvordan båndkrydsningen flytter sig mere ind mod midten, jo mere vi trækker i røret.

får vi følgende udtryk:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{k,j\pm} &= \pm \sqrt{\gamma_1^2 - 4\gamma_1\gamma_2 \cos\left(\frac{ka}{2}(1+\epsilon)\right) + 4\gamma_2^2 \cos^2\left(\frac{ka}{2}(1+\epsilon)\right)} \\ &= \pm |\gamma_1 - 2\gamma_2 \cos\left(\frac{ka}{2}(1+\epsilon)\right)|.\end{aligned}\quad (5.29)$$

Båndene krydser nu i punkterne

$$k_{\pm} = \pm \frac{2}{a(1+\epsilon)} \cos^{-1}\left(\frac{\gamma_1}{2\gamma_2}\right). \quad (5.30)$$

Vi kan se på figur 5.9(b) hvordan krydsningspunkterne flytter sig, når vi trækker i nanorøret. For at forstå dette, rækkeudvikler vi (5.30) til første orden i  $\epsilon$ . Overlapintegralerne  $\gamma_1$  og  $\gamma_2$  afhænger begge af  $\epsilon$ , så vi skal bruge (5.18) og udtrykkene for længderne  $l_1$  og  $l_2$ , for at rækkeudvikle  $\cos^{-1}\left(\frac{\gamma_1}{2\gamma_2}\right)$  til første orden i  $\epsilon$ . Vi får følgende udtryk for det positive krydsningspunkt:

$$\begin{aligned}k_+ &\simeq \frac{2}{a}(1-\epsilon) \cos^{-1}\left(\frac{1}{2} + A\epsilon\right) \\ &\simeq \frac{2}{a}(1-\epsilon) \left(\frac{\pi}{3} - \frac{2A\epsilon}{\sqrt{3}}\right) \\ &\simeq \frac{2\pi}{3a} + \frac{2\epsilon}{a} \left(-\frac{2A}{\sqrt{3}} - \frac{\pi}{3}\right),\end{aligned}\quad (5.31)$$

hvor  $A = \frac{\beta 3d_0}{2a_0(\alpha - \beta \frac{3d_0}{a_0})}$ , og vi har brugt approksimationen at  $(1+\epsilon)^n \simeq (1+n\epsilon)$  til

første orden i  $\epsilon$ . Sætter vi værdierne ind for konstanterne i  $A$ , får vi at

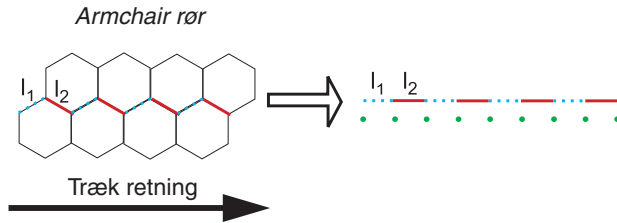
$$k \simeq \frac{2\pi}{3a} - 4.7 \frac{2\epsilon}{a}. \quad (5.32)$$

Når vi begynder at trække i røret kan vi se at krydsningspunktet begynder at bevæge sig ind mod midten af FBZ, hvilket er, hvad vi kan se på figur 5.9(b).

I forrige kapitel så vi, at krumningen af røret gjorde overlapintegralerne forskellige, men ikke inducerede noget båndgab af den grund. Vi har samme situation her. Konklusionen er, at i tightbinding-approksimationen, vil der ikke åbnes et båndgab i armchair kulstofnanorør, når man trækker i dem, selvom overlapintegralerne bliver forskellige.

### 5.5.3 Fysisk forståelse af manglende båndgab i armchair rør

Vi kan prøve at forstå dette ved at betragte en endimensionel kæde bestående af atomer langs nanorøret. På figur 5.10 kan vi se, hvorledes bindingslængderne



Figur 5.10: Når vi trækker i et armchair rør ændrer bindingslængderne  $l_1$  og  $l_2$  sig på samme måde.

mellem atomerne ændres, når vi trækker i røret. Hvis vi tegner bindingerne i retningen af trækket, kan vi se, at længden  $l_1$  ændrer sig på samme måde som længden  $l_2$ , så vores armchair rør er ækvivalent med en endimensionel kæde med en et-atomig basis. Sådan et modelsystem udregnede vi i stor detalje i et tidligere kapitel til at være metallisk. Udfra denne simple betragtning kan vi se, hvorfor vi ikke får et båndgab, når vi trækker i armchair rør.

## 5.6 Træk af zigzag rør

På samme måde som foroven vil vi nu udlede dispersionsrelationen for zigzag rør, der bliver trukket i.

### 5.6.1 Dispersionsrelationen for zigzag rør ved træk

Når vi trækker i et armchair rør, kan vi se på figur 5.7, at det svarer til at trække opad på denne tegning. Så det er fristende at gætte på, at når vi trækker i et zigzag rør, så skal vi bare trække til højre på figuren (eller venstre). Men trækker vi til højre, vil chiralvektoren ikke være  $(n, 0)$  som normalt, men faktisk  $(n, -n)$ . Det kan vi overbevise os selv om ved at kigge på figur 5.7, hvor vi har tegnet zigzag retningen opad. Hvis vi vil bruge en chiralvektor, der hedder  $(n, 0)$ , skal vi trække i retningen langs med bindingen, der kaldes  $\gamma_3$  på figuren. På den måde vi har lagt vores koordinatsystem, er det nemmeste for os at trække til venstre (eller højre) på figur 5.7. Ved at vælge denne trækretning ligger forlængelsen af røret nemlig langs x-retningen og sammentrækningen langs y-retningen, hvilket gør det nemt at definere vores basisvektorer  $\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2$ . Vi husker at tage højde for, at vores chiralvektor nu er  $(n, -n)$ . Vi så i forrige kapitel, at der er 6 ækvivalente chiralvektorer, så det betyder intet for rigtigheden af vores resultat, at vi vælger denne specifikke chiralvektor.

Vi kan se på figur 5.7, at vores basisvektorer nu er givet ved:

$$\mathbf{a}'_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} (1+\epsilon)\sqrt{3} \\ (1-\epsilon\sigma) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}'_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} (1+\epsilon)\sqrt{3} \\ -(1-\epsilon\sigma) \end{pmatrix}. \quad (5.33)$$

Ved igen at bruge  $\mathbf{a}'_i \cdot \mathbf{b}'_j = 2\pi\delta_{ij}$  får vi basisvektorerne for det reciproke gitter til at være

$$\mathbf{b}'_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} \frac{1}{(1+\epsilon)\sqrt{3}} \\ \frac{1}{(1-\epsilon\sigma)} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}'_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} \frac{1}{(1+\epsilon)\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{(1-\epsilon\sigma)} \end{pmatrix}. \quad (5.34)$$

Vi kan se på figur 5.6(a) at  $\gamma_2 = \gamma_3$ . Vi sætter de mærkede vektorer ind i ligning (4.56), og får følgende resultat:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}'\pm} = \pm \sqrt{\gamma_1^2 + 2\gamma_2^2 + 2\gamma_1\gamma_2 \cos(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}'_1) + 2\gamma_1\gamma_2 \cos(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}'_2) + 2\gamma_2^2 \cos(\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{a}'_1 - \mathbf{a}'_2))}. \quad (5.35)$$

Da chiralvektoren er  $(n, -n)$ , er  $m = -n$ , og vi får således  $t'_1 = -1$  og  $t'_2 = -1$ , og derfor er  $|\mathbf{T}'| = \sqrt{3}a(1+\epsilon)$ . Igen er  $\mathcal{N} = 2n$ , og således er bølgevektoren givet ved:

$$\mathbf{k}' = \frac{j}{2n}(\mathbf{b}'_1 - \mathbf{b}'_2) - k \frac{(\mathbf{a}'_1 + \mathbf{a}'_2)}{\sqrt{3}a(1+\epsilon)}. \quad (5.36)$$

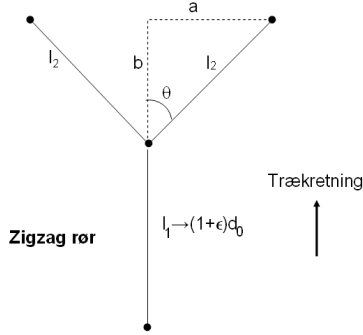
Vi bruger denne bølgevektor til at udføre prikprodukterne

$$\mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}'_1 = \frac{\pi j}{n} - \frac{\sqrt{3}ka}{2}(1+\epsilon) \quad \text{og} \quad \mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}'_2 = -\frac{\pi j}{n} - \frac{\sqrt{3}ka}{2}(1+\epsilon). \quad (5.37)$$

Vi sætter dette ind i ligning (5.35), og dispersionsrelationen for zigzagrør, der udsættes for et træk  $\epsilon$  er således givet ved:

$$\varepsilon_{k,j\pm} = \pm \sqrt{\gamma_1^2 + 4\gamma_1\gamma_2 \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}(1+\epsilon)\right) + 4\gamma_2^2 \cos^2\left(\frac{\pi j}{n}\right)}. \quad (5.38)$$

Vi ser, at denne reducerer til dispersionsrelationen for zigzag rør givet i ligning (4.47) for  $\epsilon = 0$ , og dermed  $\gamma_1 = \gamma_2$ . Iøvrigt stemmer ligning (5.38) overens med det udledte i [38]. I den artikel har forfatterne brugt et chiralitetsafhængigt koordinatsystem, og defineret basisvektorerne  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  udfra dette koordinatsystem. Det er en mere omstændelig og besværlig metode, men det gør dem til gengæld istand til at udlede en dispersionsrelation, der gælder for vilkårlige kulstofnanorør.



Figur 5.11: Bindingslængdernes ændring i et zigzag rør. Vi kan se på figuren, hvordan vi kan bruge Pythagoras til at beregne ændringerne i bindingslængderne. Pilen opad viser trækrets retning.

### 5.6.2 Bindingslængdernes ændring ved træk af zigzag rør

Vi betragter figur 5.11, og bruger igen Pythagoras til at beregne bindingslængderne efter trækket. Da vi har  $a = d_0 \sin \theta \rightarrow (1 - \sigma\epsilon)d_0 \sin \theta$ , og  $b = d_0 \cos \theta \rightarrow (1 + \epsilon)d_0 \cos \theta$ , får vi bindingslængderne til at være:

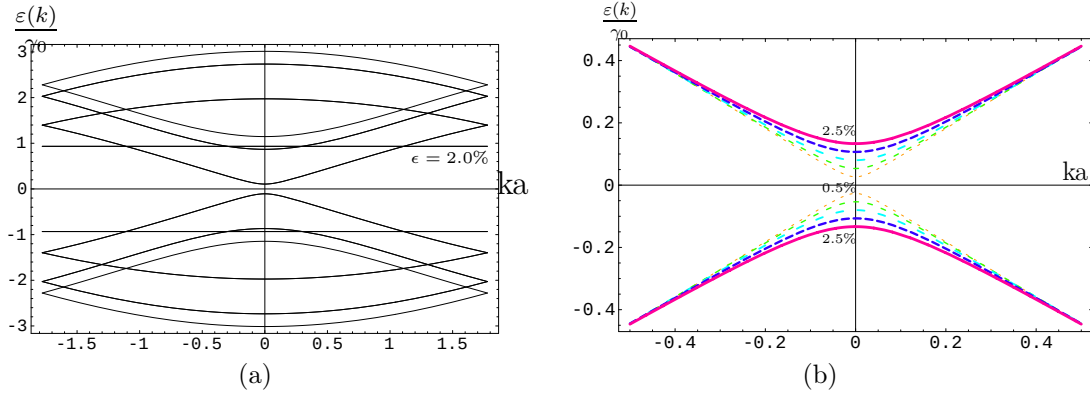
$$l_1 = (1 + \epsilon)d_0 \quad (5.39)$$

$$l_2 = \frac{d_0}{2} \sqrt{(1 + \epsilon)^2 + 3(1 - \sigma\epsilon)^2}, \quad (5.40)$$

hvor vi igen har brugt (5.19), og  $d_0 = a_{c-c}$  er bindingslængden uden træk. Vi sætter  $l_1$  og  $l_2$  ind i (5.18), og får  $\gamma_1(\epsilon) = \gamma_0(\alpha - \beta \frac{3(1+\epsilon)d_0}{a_0})$  og  $\gamma_2(\epsilon) = \gamma_0(\alpha - \beta \frac{3d_0}{2a_0} \sqrt{(1 + \epsilon)^2 + 3(1 - \sigma\epsilon)^2})$ . Dette kan vi sætte ind i (5.38) og vi får dispersionsrelationen for træk i zigzag rør til at være:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{k,j\pm} = & \pm \gamma_0 \left[ \left( \alpha - \beta \frac{3(1 + \epsilon)d_0}{a_0} \right)^2 \right. \\ & + 4 \left( \alpha - \beta \frac{3(1 + \epsilon)d_0}{a_0} \right) \left( \alpha - \beta \frac{3d_0}{2a_0} \sqrt{(1 + \epsilon)^2 + 3(1 - \sigma\epsilon)^2} \right) \cos \left( \frac{\pi j}{n} \right) \cos \left( \frac{\sqrt{3}ka}{2}(1 + \epsilon) \right) \\ & \left. + 4 \left( \alpha - \beta \frac{3d_0}{2a_0} \sqrt{(1 + \epsilon)^2 + 3(1 - \sigma\epsilon)^2} \right)^2 \cos^2 \left( \frac{\pi j}{n} \right) \right]^{-\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (5.41)$$

hvor  $j = 0, \dots, 2n - 1$ . På figur 5.12(a) kan vi se, hvordan båndstrukturen for et (6,0) rør ser ud ved  $\epsilon = 2\%$ , det vil sige  $\epsilon = 0.02$ . Vi ser, at der har åbnet sig et båndgab, og på figur 5.12(b) kan vi se, hvordan det samme bånd flytter sig væk fra  $\varepsilon_F = 0$ , når vi skruer op for trækket.



Figur 5.12: I figur 5.12(a) ser vi, hvordan båndstrukturen for et  $(6, 0)$  rør ser ud, når røret er trukket 2% længere. Vi kan se, at der har åbnet sig et båndgab. På figur 5.12(b) kan man se, hvordan det samme bånd flytter sig opad, når  $\epsilon$  bliver større.

### 5.6.3 Båndgab for zigzag rør

Krumningseffekten medførte et lille båndgab i zigzag rørs båndstruktur. Når vi trækker i røret, antager overlapintegralerne forskellige værdier, så analogt til krumningseffekten forventer vi her, at der vil åbne sig et båndgab. Målet for dette afsnit er at finde båndgabets afhængighed af trækket.

Vi kan se på dispersionsrelationen (5.38), at båndgabets afhængighed af hvilket bånd, der ligger tættest på  $\epsilon_F$ , det vil sige båndgabets afhængighed af  $j$  for et givet træk  $\epsilon$ . Vi finder energiforskellen mellem bånd med samme  $j$  for zigzag røret ved at finde minimum i dispersionsrelationen. Ved at sætte  $\frac{\partial \epsilon}{\partial k} = 0$  finder vi at funktionen har minimum i  $k = 0$ . Energiforskellen er givet ved to gange funktionens minimum. Så ved at sætte  $k = 0$  ind i ligning (5.38) får vi, at energiforskellen er givet ved

$$\Delta \epsilon_{k=0,j} = 2|\gamma_1 + 2\gamma_2 \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right)|. \quad (5.42)$$

Da  $\epsilon$  er meget lille, rækkeudvikler vi udtrykket (5.42) til første orden i håbet om at få et mere simpelt udtryk. Vi sætter først definitionerne for  $\gamma_1$  og  $\gamma_2$  ind. Vi har at  $\gamma_i = (\alpha - \beta \tilde{d}_i)\gamma_0$ , hvor vi bruger  $\gamma_0 = 3\text{eV}$ , og  $\tilde{d}_i = 3\frac{d_i}{a_0}$ . Konstanterne  $\alpha$  og  $\beta$  er konstanterne fra ligning (5.18). Sættes dette ind i (5.42) får vi:

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_{k=0,j} &= 2\gamma_0 \left| \alpha - \beta \tilde{d}_1 + 2\alpha \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) - 2\beta \tilde{d}_2 \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) \right| \\ &= 2\gamma_0 \left| \alpha \left( 1 + 2 \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) \right) \right. \\ &\quad \left. - 3\beta \frac{d_0}{a_0} \left( 1 + \epsilon + \sqrt{(1 + \epsilon)^2 + 3(1 - \epsilon\sigma)^2} \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) \right) \right|. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Vi ser, at det kun er udtrykket i parantesen til højre, som vi skal arbejde med.

Vi anvender at  $(1 + \epsilon)^n \simeq (1 + n\epsilon)$  til første orden, og får:

$$1 + \epsilon + \sqrt{(1 + \epsilon)^2 + 3(1 - \epsilon\sigma)^2} \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) \simeq 1 + 2 \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) + \epsilon \left(1 + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) - \frac{3}{2} \sigma \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right)\right). \quad (5.44)$$

Vi sætter dette ind i (5.43), og får følgende udtryk for båndgabet:

$$\Delta\epsilon_{k=0,j} \simeq 2\gamma_0 \left| A \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) + B \right|, \quad (5.45)$$

hvor koefficienterne  $A$  og  $B$  er givet ved:

$$A = 2 \left( \alpha - 3\beta \frac{d_0}{a_0} \right) - 3\beta \frac{d_0}{a_0} \epsilon \left( \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \sigma \right), \quad (5.46)$$

$$B = \alpha - 3\beta \frac{d_0}{a_0} (1 + \epsilon). \quad (5.47)$$

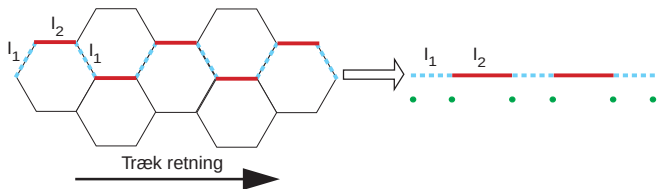
Det udledte udtryk gælder for alle zigzag rør.

### Metalliske zigzag rør

Det viser sig, at (5.42) bliver særlig simpel for de metalliske rør. Vi ved at ved  $\epsilon \simeq 0$  krydser båndene hinanden for  $j = \frac{2n}{3}$  og  $j = \frac{4n}{3}$ , så dette sætter vi ind i (5.42). Det giver os følgende resultat for båndgabet:

$$\boxed{\Delta\epsilon_g = 2|\gamma_1 - \gamma_2|}. \quad (5.48)$$

Dette udtryk genkender vi, som ligningen vi udledte for båndgabet for den endimensionelle kæde med en to-atomig enhedscelle givet i ligning (2.85). Dog er overlapintegralerne selvfølgelig ikke de samme! Det er overraskende simpelt, at båndgabet for metalliske zigzag rør har samme form som båndgabet for en endimensionel kæde, men vi kan forstå dette resultat på følgende måde. På figur 5.13



Figur 5.13: Vi ser på figuren, at når vi trækker i et zigzag rør ændrer bindingslængderne  $l_1$  og  $l_2$  sig ikke på samme måde.

kan vi se hvordan bindingslængderne ændres når vi trækker i røret. Vi forestiller os igen systemet som en endimensionel kæde bestående af atomer langs kulstofnanorøret. Forskellen fra armchair røret er nu, at længden  $l_1$  ikke er lig med  $l_2$ .



Dette medfører, at når vi trækker i røret bliver vores kæde ækvivalent til det endimensionelle system med en to-atomig enhedscelle. Og et sådant model system har et båndgab, der præcis er givet ved (5.48).

Vi vil nu rækkeudvikle ligning (5.48) til første orden. Definitionerne for  $\gamma_1$  og  $\gamma_2$  er de samme som foroven, og vi sætter først disse ind i (5.48), og får

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_g &= 2\gamma_0|(\alpha - \beta\tilde{d}_1) - (\alpha - \beta\tilde{d}_2)| \\ &= 6\gamma_0\beta\frac{d_0}{a_0}\left|\frac{1}{2}\sqrt{(1+\epsilon)^2 + 3(1-\sigma\epsilon)^2} - 1 - \epsilon\right|.\end{aligned}$$

Vi anvender igen reglen at  $(1+\epsilon)^n \simeq (1+n\epsilon)$  til første orden, og får

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_g &\simeq 6\gamma_0\beta\frac{d_0}{a_0}\left|\frac{1}{2}\sqrt{4 + 2(1-3\sigma)\epsilon} - 1 - \epsilon\right| \\ &\simeq 6\gamma_0\beta\frac{d_0}{a_0}\left|1 + \frac{1}{4}(1-3\sigma)\epsilon - 1 - \epsilon\right| \\ &= \frac{9}{2}\gamma_0\beta\frac{d_0}{a_0}\epsilon|1+\sigma|.\end{aligned}\tag{5.49}$$

Hvis vi bruger  $\sigma = 0.2$ , og sætter værdierne for de andre konstanter ind, får vi følgende udtryk for båndgabet i metalliske zigzag rør til:

$$\boxed{\Delta\varepsilon_g \simeq \epsilon \, 34\text{eV}.}\tag{5.50}$$

Ved et  $\epsilon = 0.01$ , det vil sige et træk på 1%, får vi et båndgab på  $\Delta\varepsilon_g \simeq 0.34\text{V} = 340\text{meV}$ . Dette er meget større end båndgabet på grund af krumningseffekter, hvilket er omkring  $\Delta\varepsilon_g \simeq 10\text{meV}$ , og også meget større end  $k_B T \simeq 25\text{meV}$  ved stuetemperatur. Ved et træk på 0.1%, får vi et båndgab på  $\Delta\varepsilon_g \simeq 34\text{meV}$ , hvilket cirka er en faktor 3 større end [37], som får  $\Delta\varepsilon_g \simeq 9.3\text{meV}$  ved  $\epsilon = 0.1\%$ , og [38] som får  $\Delta\varepsilon_g \simeq 7.6\text{meV}$  ved  $\epsilon = 0.1\%$ . Men dette kan forklares ved, at vi bruger en anden metode til at bestemme overlapintegralets afstandsafhængighed end de citerede artikler. I [37] bruger de en ofte brugt approksimation, nemlig at overlapintegralet groft sagt skalerer med bindingslængden  $d$  som [42]:

$$\gamma(d_i) = \gamma_0 \left(\frac{d_0}{d_i}\right)^2, \tag{5.51}$$

hvor  $d_0$  er 1,42Å. I [38] bestemmer de overlapintegralets afstandsafhængighed på en mere generel måde, men får cirka samme resultat. Hvis vi rækkeudvikler (5.51) til første orden, får vi at

$$\begin{aligned}\gamma(d_i) &\simeq \gamma_0 \left(1 - \frac{2(d_i - d_0)}{d_0}\right) \\ &= \gamma_0(3 - 0.25\frac{3d_i}{a_0}),\end{aligned}\tag{5.52}$$

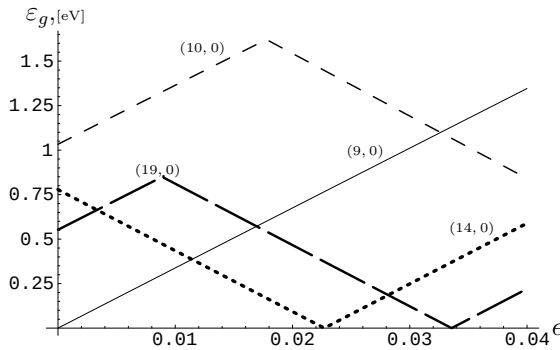
eller med andre ord

$$\gamma(\tilde{d}_i) = \gamma_0(3 - 0.25\tilde{d}_i), \quad (5.53)$$

hvor vi har brugt at  $\tilde{d}_i = \frac{3d_i}{a_0}$ . Det vil sige at  $\beta = 0.25$ , hvilket er cirka  $\frac{1}{3}$  af vores  $\beta = 0.78$ . Der viser sig altså at være en stor indbygget følsomhed overfor hvilken metode, der bruges til at bestemme overlapintegralets afstandsafhængighed, og dette forklarer, hvorfor vores estimerede båndgab er cirka tre gange større end det beregnede i [37, 38]. Det skal bemærkes, at konstanten  $\alpha$  ikke indgår i udtrykket for båndgabet for metalliske zigzag rør.

### Halvledende zigzag rør

Vi vil gerne studere båndgabet for forskellige halvledende rør som funktion af  $\epsilon$ . Men vi ved ikke umiddelbart hvilke bånd, der ligger nærmest  $\varepsilon_F$  for et givent træk  $\epsilon$ , det vil sige vi ved ikke hvilken  $j$ -værdi, vi skal vælge for et givet nanorør for at finde  $\varepsilon_g$ . Ved en grafisk analyse af båndstrukturen fandt vi en løsning. Ved at plotte (5.45) for alle  $j$ -værdier for et givet nanorør, kan man finde hvilken  $j$ -værdi ved givet  $\epsilon$ , der giver det bånd, der ligger tættest på  $\varepsilon_F$ . På denne måde kan man plotte båndgabet som funktion af  $\epsilon$ . Man får at  $j$  skifter værdi, jo større  $\epsilon$  bliver.

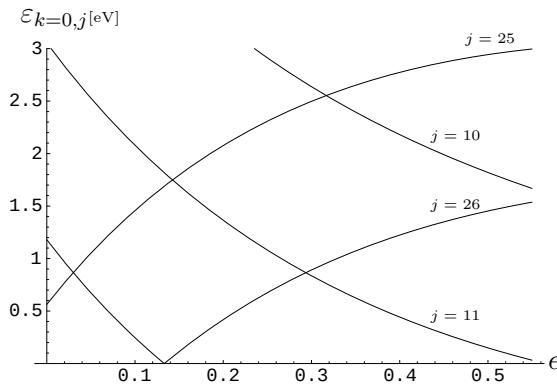


Figur 5.14: Vi har plottet båndgabet for forskellige nanorør som funktion af trækket  $\epsilon$ . Vi kan se, at det metalliske (9, 0) rør ikke har noget båndgab ved  $\epsilon = 0$ . Vi kan se, at hældningen på båndgabet som funktion af  $\epsilon$  for de halvledende rør ændrer fortegn på grund af skiftende værdi for tallet  $j$ .

På figur 5.14 kan vi se et plot af forskellige rørs båndgab. Der er flere bemærkelsesværdige ting ved dette plot. Vi ser at nogle af de halvledende nanorør ved  $\epsilon = 0$  bliver metalliske for  $\epsilon > 0$ ! Som forventet kan vi se at det metalliske rør ikke har noget båndgab ved  $\epsilon = 0$ . Dernæst bør det bemærkes, at størrelsen af de halvledende rørs båndgab både falder og stiger, når  $\epsilon$  bliver større. Dette skyldes, at båndindekset  $j$  skifter. For eksempel (10, 0) røret har mindst båndgab for  $j = 7$  ved  $\epsilon \lesssim 0,02$ , men båndindekset skifter til  $j = 6$  ved  $\epsilon \gtrsim 0,02$ . Dette kan forklares ved, at når vi trækker i nanorørene bevæger nogle af de individuelle energibånd sig op, imens andre bevæger sig ned. På et tidspunkt krydser båndene hinanden, så et nyt bånd med et andet båndindeks end det første ligger tættere på  $\varepsilon_F$ . En anden bemærkelsesværdig ting er, at båndgabet ikke starter med at stige for alle nanorør. Som vi også kan se på 5.14, skifter hældningen på grafen fortegn, hvilket vi så skyldtes at  $j$  skifter værdi. Der lader ikke til at være nogen

åbenlys sammenhæng mellem chiraliteten på zigzag rørene og hvornår  $j$  skifter. Vi kan se at  $(19, 0)$  skifter før  $(10, 0)$ , som skifter før  $(14, 0)$ .

Værdier af  $\epsilon > 0,05$  er ikke realistiske eksperimentelt set. Men vi kan godt studere, hvad der sker med båndstrukturen og båndgabet for nanorør, der bliver udsat for et sådant teoretisk stort træk, i håbet om at lære noget om nanorørs båndstrukturens egenskaber. I vores udledning af overlapintegralets afhængighed, fandt vi at  $\gamma_i(d)$  var lineært proportional med  $d$  for små værdier af  $\epsilon$ , det vil sige når bindingslængden mellem atomerne er meget tæt på  $a_{c-c}$ . Hvis vi vil studere båndstrukturen for  $\epsilon \simeq 0,5$ , er denne lineære afhængighed ikke nogen god approksimation mere, og det er ikke helt klart om vores model er præcis nok i dette tilfælde. Vi vælger istedet at benytte os af (5.51), til at studere båndgabet ved dette kunstigt store træk. Vi har i figur 5.15 plottet (5.45) for de enkelte båndindekser, hvilket svarer til, hvor langt det enkelte bånd er fra  $\epsilon_F$ . Som vi



Figur 5.15: Båndgab som funktion af trækket  $\epsilon$ . Vi har plottet alle de individuelle bånd for et  $(19, 0)$  nanorør. Fire bånd ligger tæt nok på  $\epsilon_F$  til at vi kan se dem, med den skala vi har valgt på y-aksen. De andre bånd ligger så langt væk fra  $\epsilon_F$ , at de ikke kan ses på dette plot. I dette plot har vi ikke brugt rækkeudviklingen af  $\epsilon_{k=0,j}$ .

kan se, danner der sig et diamantlignende mønster. Hvis det ellers var muligt at trække et nanorør så meget, ville båndgabet blive skiftevis større og mindre, som vi kan se på plottet, og derved ville det halvledende rør blive metallisk! Båndgabet på plottet er to gange afstanden fra det nederste bånd til  $\epsilon_k = 0$ . Figur 5.15 er meget anderledes end figur 5.14. Både formen af de individuelle kurver, og værdierne er forskellige. Dette skyldes, at vi i dette plot har brugt ligning (5.51) til at beregne overlapintegralets afhængighed af afstanden mellem atomerne, istedet for ligning (5.18). Som vi så i diskussionen foroven omkring de metalliske zigzag rørs båndgab, har det stor betydning for båndgabets størrelse, hvilken model man vælger at bruge til at bestemme  $\gamma(d)$ . Vi så, at vi fik et båndgab, der var en faktor 3 større ved vores model i forhold til, hvis vi havde brugt (5.51). Vi kan da også se på figur 5.15, at det halvledende  $(19, 0)$  rør først går ned, og bliver metallisk ved  $\epsilon \simeq 0.14$ , hvor det allerede bliver metallisk på figur 5.14 ved  $\epsilon \simeq 0.034$ .

For at forstå dette plot skal vi forestille os, hvad der sker med den endimensionelle FBZ for nanorøret, når vi trækker i det. Linjerne som er FBZ for kulstofnanorøret, rammer ikke et af  $\mathbf{K}$ -punkterne i grafits to-dimensionelle dispersionsrelation når  $\epsilon = 0$ . Men som vi trækker i røret, begynder linjerne med

de tilladte tilstande at flytte sig hen mod **K**-punkterne, og passerer dem. Når en af linjerne passerer et **K**-punkt, har nanorøret ikke noget båndgab, for det specifikke  $\epsilon$ . Vi kan også se på plottet, hvordan de enkelte bånd kommer tættere på **K**-punkterne, for derefter at fjerne sig fra dem igen. Ovenstående diskussion gælder ikke armchair rør!

## 5.7 Resistansændringen for kulstofnanorør ved træk

Vi vil i dette afsnit finde værdier for den piezo-resistive gaugefaktor og modstandsændringen som funktion af trækket, ved hjælp af de udledte udtryk for båndgabets og båndstrukturen i kulstofnanorørene under træk. Vi arbejder i dette afsnit med at konduktansen er diffusiv, og bruger derfor Drudes formel for konduktiviteten  $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$ , hvor  $n$  er ladningsbærertætheden,  $e$  er elektronens ladning,  $\tau$  er relaxationstiden og  $m^*$  er den effektive masse [4, 41]. Stringent set kan man ikke indføre effektiv masse for de lineære bånd i et metallisk rør, men her betragter vi blot dette som en parameter, som iøvrigt viser sig at gå ud af vores beregninger. Hvis vi istedet antog, at transporten gennem nanorøret var ballistisk, ville resultatet ændres en anelse, men fysikken ville være den samme, nemlig at skabelsen eller ændringen af båndgabets ændrer antallet af ladningsbærere [41]. En bedre analyse af den præcise transportmekanisme gennem rørene kunne være en interessant udvidelse af nedenstående model.

### 5.7.1 Udledning af gaugefaktor

Resistansen er givet ved  $R = \frac{1}{\sigma}L$ , hvor  $L$  er rørets længde. Gaugefaktoren er givet ved  $\beta_{GF} = \frac{\delta R}{R_0\epsilon}$ , hvor  $\frac{\delta R}{R_0}$  er den normaliserede resistansændring, og  $R_0$  er resistansen uden træk. Da  $\delta R$  er resistansændringen, det vil sige  $\delta R = R(\epsilon) - R(\epsilon = 0) = R(\epsilon) - R_0$ , får vi at den normaliserede resistansændring er givet ved:

$$\frac{\delta R}{R_0} = \frac{R(\epsilon) - R_0}{R_0} = \frac{n_0}{n(\epsilon)} \frac{L_\epsilon}{L} - 1 = \frac{n_0}{n(\epsilon)}(1 + \epsilon) - 1, \quad (5.54)$$

hvor vi har brugt at  $R(\epsilon) = \frac{1}{\sigma(\epsilon)}L_\epsilon = \frac{m^*}{n(\epsilon)e^2\tau}L_\epsilon$ , hvor  $L_\epsilon = L(1 + \epsilon)$ . Her er  $n(\epsilon)$  ladningsbærertætheden som funktion af trækket, og  $n_0$  er ladningsbærertætheden ved  $\epsilon = 0$ . Det skal bemærkes, at vi for nemheds skyld her har antaget, at relaxationstiden  $\tau$  ikke afhænger af trækket, hvilket den sandsynligvis gør i et realistisk system. Derved får vi den piezoresistive gaugefaktor til

$$\beta_{GF} = \frac{1}{\epsilon} \left[ \frac{n_0}{n(\epsilon)}(1 + \epsilon) - 1 \right]. \quad (5.55)$$

Gaugefaktoren skal evalueres ved et specifikt  $\epsilon$ , og da pointen med at anvende kulstofnanorør i nanosensorer er, at de er ekstremt følsomme overfor træk, bør en

realistisk gaugefaktor være opnået ved små værdier af  $\epsilon$ . Vi ser forinden når vi plotter resistansændringen som funktion af trækket  $\epsilon$ , at denne faktor er særdeles følsom overfor værdien af  $\epsilon$ , da  $\frac{\delta R}{R_0}$  ikke er lineær i  $\epsilon$ .

### 5.7.2 Ladningsbærertætheden for det en-dimensionelle kulstofnanorør

Vi vil finde ladningsbærertætheden i ledningsbåndet. Vi ser i dette afsnit, at de udledte dispersionsrelationer kommer ind i billedet. Ladningsbærertætheden er givet ved

$$n = \frac{N}{L}, \quad (5.56)$$

hvor  $N$  er antallet af ladningsbærere, og  $L$  er længden af systemet. Vi finder antallet af elektroner ved [4]:

$$N = \sum_{k, \sigma, \text{bånd}} f(\varepsilon_k), \quad (5.57)$$

hvor  $\sigma$  er elektronens spin og  $f(\varepsilon_k)$  er Fermi-Dirac fordelingen. Her summerer vi over relevante bånd, det vil sige bånd som er så tætte på  $\varepsilon_F$  at deres elektron-tæthed ikke er negligibel. Desuden summerer vi ikke over bånd under  $\varepsilon_F$ , da de er helt fyldte, og derved ikke medvirker til transporten. Vi får da antallet af elektroner til:

$$N = s2 \sum_{\text{bånd}} \sum_{k \in FBZ} f(\varepsilon_k) = 4sL \sum_{\text{bånd}} \int_0^{\frac{\pi}{|\mathbf{T}'|}} dk \frac{1}{2\pi} \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_k(\epsilon) - \varepsilon_F}{k_B T}}}, \quad (5.58)$$

hvor  $s$  er udartningen af båndene, der skal summeres over, og vi har medtaget en faktor 2 på grund af spin. Desuden har vi brugt at, integralet er lige. Således bliver ladningsbærertætheden givet ved

$$n(\epsilon) = \frac{N}{L} = 4s \sum_{\text{bånd}} \int_0^{\frac{\pi}{|\mathbf{T}'|}} dk \frac{1}{2\pi} \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_k(\epsilon) - \varepsilon_F}{k_B T}}}. \quad (5.59)$$

Bemærk at  $n_0 = n(\epsilon = 0)$ . Vi sætter dette integrale ind i ligning (5.55), og kan nu finde gaugefaktorerne for de forskellige nanorør, ved at integrere (5.59) numerisk. Vi bemærker at faktoren  $4s$  foran integralet forsvinder, da vi i (5.55) har  $\frac{n_0}{n(\epsilon)}$ . Vi skal vælge, hvilken type nanorør vi vil studere, og dernæst bruge dispersionsrelationen  $\varepsilon_k$  for det specifikke nanorør.

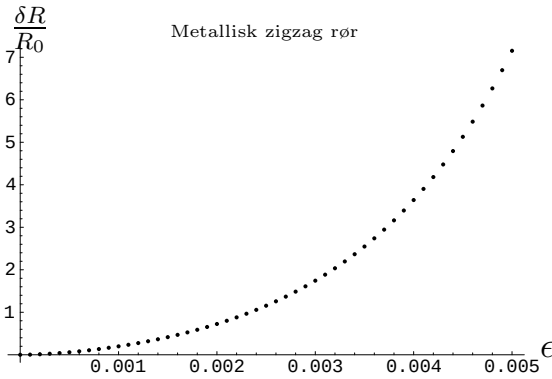
### 5.7.3 Resistansændringen for metalliske zigzag rør

Vi vil i dette afsnit beregne  $\frac{\delta R}{R_0}$  for metalliske zigzag rør. For meget lille  $\epsilon$  ved vi, at båndene krydser hinanden ved  $j = \frac{2n}{3}$  og  $j = \frac{4n}{3}$ , hvilket vi sætter ind i (5.38)

og får

$$\varepsilon_{k\pm}(\epsilon) = \pm \sqrt{\gamma_1^2 + \gamma_2^2 - 2\gamma_1\gamma_2 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}(1+\epsilon)\right)}. \quad (5.60)$$

Vi sætter dette udtryk for dispersionsrelationen ind i ligning (5.59), og bruger ligning (5.54) til at plotte den normaliserede resistansændring som funktion af trækket  $\epsilon$ . På figur 5.16 kan vi se hvordan et metallisk zigzag rørs normaliserede resistansændring afhænger af trækket  $\epsilon$ . Vi kan se at jo større trækket er, jo mere følsomt bliver røret overfor dette træk. Hvis vi sammenligner vores plot med figur 5.4(a), som også viser resistansændringen for et quasimetallisk rør, kan vi se at formen af vores plot ikke er så langt fra, hvad Dai et al. målte. Ved  $\epsilon = 0.2\%$  har vi  $\beta \sim 360$  mod Dais  $\beta \sim 600$  ved samme  $\epsilon$ . Det er ikke så galt endda, og en del bedre end hvad vi havde forventet. For de quasimetalliske rør har Dai et al. modelleret resistansen som funktion af trækket til ligning (5.3). De har sat udtrykket for båndgabets udledt af [38] ind i denne, og får at  $\frac{\delta R}{R_0} \sim 1$  fås når  $\epsilon > 0.5\%$ . Dai får allerede  $\frac{\delta R}{R_0} = 1$  ved  $\epsilon \sim 0.1\%$ , imens vi i vores model får  $\frac{\delta R}{R_0} = 1$  ved  $\epsilon \sim 0.23\%$ . Den fysiske fortolkning af dette er at det båndgab, der induceres af et givet træk af nanorørene i eksperimenterne, er højere end det båndgab som [38] forudsiger ved dette træk. Det er også højere end hvad vi forudsiger, men vores model passer bedre til eksperimenterne. Grunden til at vores model passer bedre til virkeligheden end [38, 41], er at vi har brugt en lineær afhængighed af afstanden mellem atomerne for overlapintegralet. Se også tidligere diskussion omkring båndgabets for metalliske zigzag rør. Vi forudsiger, at hvis de andre teoretiske grupper bruger en lineær afhængighed af  $d$  for  $\gamma(d)$  for små  $\epsilon$ , får de også resultater, der stemmer bedre overens med det eksperimentelt målte.



Figur 5.16: Figuren viser den normaliserede resistansændring for et metallisk rør som funktion af trækket  $\epsilon$ . Vi har valgt  $\varepsilon_F = 0$  og  $k_B T = 25 \text{ meV}$ . Sammenlignet med Dai et al.s resultater [31], får vi nogenlunde samme form og værdier på kurven. Se figur 5.4(a)

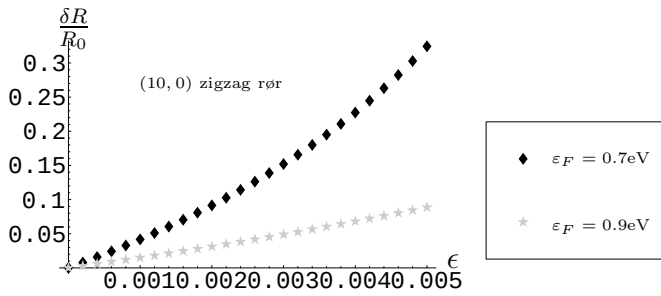
#### 5.7.4 Resistansændringen for halvledende zigzag rør

Vi vil i dette afsnit beregne gaugefaktorer for forskellige halvledende zigzag rør. Vi har valgt at studere to forskellige rør, nemlig  $(10,0)$  og  $(14,0)$ . Disse to rør er udvalgt fordi hældningen af deres båndgab som funktion af  $\epsilon$  er forskellig ved

lille  $\epsilon$ , som vi kan se på figur 5.14. Til at beregne elektrontætheden  $n(\epsilon)$  bruger vi (5.38). Som diskuteret tidligere kender vi ikke a priori det bånd, der ligger tættest på ferminiveauet, men ved at plote (5.38) for det nanorør man studerer, er det muligt at finde de nederste bånd grafisk.

### Resistansændring for (10, 0) rør

Som beskrevet foroven ligger båndet med  $j = 7$  tættest på Ferminiveauet ved  $\epsilon \lesssim 0.02$ . Dai et al. beskriver i deres artikel hvordan de flytter Ferminiveauet, ved at pålægge røret en gatespænding på -20V. Dette gør de for at flytte Ferminiveauet væk fra båndgabet, så de med det samme kan se en reaktion på et lille træk. Vi gør det samme her. Vi finder afstanden fra det nederste ledningsbånd til Ferminiveauet, ved at sætte  $j = 7$  og  $n = 10$  ind i ligning (5.42), og tage halvdelen af denne værdi. Vi får, at afstanden er på omkring 0.5eV, så vi flytter Ferminiveauet op over 0.5eV, for at gøre røret ledende fra starten, når vi skruer op for trækket. På figur 5.17 kan vi se hvordan den normaliserede resistansændring ser ud for (10, 0) nanorøret. Som vi kan se, får vi meget forskellige værdier for den



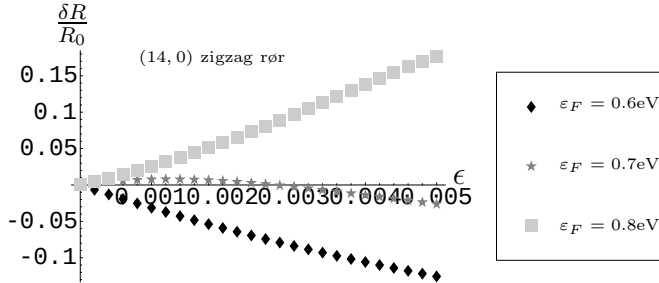
Figur 5.17: Figuren viser den normaliserede resistansændring for et (10,0) rør, ved Ferminiveauet lagt to forskellige steder. Det ses at det har en særdeles stor effekt hvor Ferminiveauet bliver lagt. Flyttes Ferminiveauet en lille smule opad, falder hældningen på kurven drastisk, og dermed også gaugefaktoren.

piezoresistive gaugefaktor, afhængig af hvor vi lægger Ferminiveauet fra starten af. Dai et al. får  $\beta_{GF} \sim 150$  ved  $\epsilon = 0.15\%$ . Ved  $\epsilon = 0.15\%$  får vi henholdsvis  $\beta_{GF} \sim 44$  ved  $\epsilon_F = 0.7\text{eV}$ , og  $\beta_{GF} \sim 15$  ved  $\epsilon_F = 0.9\text{eV}$ . Med andre ord kan vi godt lægge Ferminiveauet et sted, så vores resultat passer perfekt med Dais resultat. Ved  $\epsilon_F \simeq 0.6\text{eV}$  får vi faktisk  $\beta_{GF} \sim 150$ .

### Resistansændring for (14, 0) rør

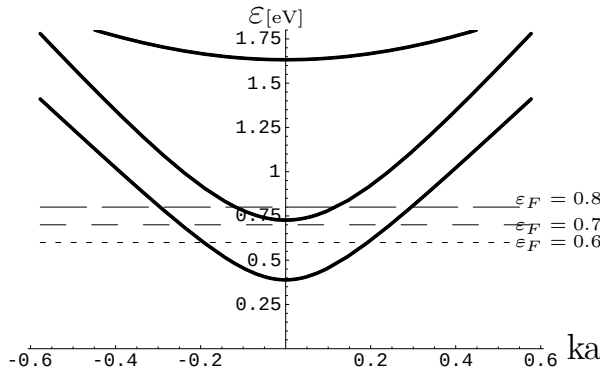
De to nederste bånd ligger tæt på hinanden, så med dette rør vil vi benytte lejligheden til at studere om der kommer interessante effekter, når Ferminiveauet krydser næstnederste ledningsbånd. Båndet med  $j = 9$  ligger 0.4eV fra Ferminiveauet, og båndet med  $j = 10$  ligger cirka 0.7eV fra Ferminiveauet. Vi kan se den normaliserede resistansændring for (14, 0) røret på figur 5.18. Vi har lagt Ferminiveauet tre forskellige steder, lige omkring der hvor det næstnederste bånd

begynder at have okkuperede tilstande. Ved  $\varepsilon_F = 0.6\text{eV}$  kan vi som forventet se



Figur 5.18: Figuren viser den normaliserede resistansændring for et (14,0) rør. Vi har her varieret Fermi-niveauet, så det ligger omkring der hvor der begynder at kunne være tilstande i det næstnederste bånd. Det ses at røret skifter fra at have en positiv gaugefaktor, til at have en negativ gaugefaktor.

at røret har en negativ gaugefaktor. Vi får en værdi på  $\beta \sim -30$  ved  $\epsilon = 0.15\%$ . Dette betyder at rørets konduktans stiger, når vi trækker i det. Vi kan igen se en utrolig følsomhed, overfor hvor Fermi-niveauet ligger. Vi kan se en anden meget interessant ting. Hvis vi flytter Fermi-niveauet over det næstnederste bånd, får røret en positiv gaugefaktor, istedet for en negativ gaugefaktor. For  $\varepsilon_F = 0.8\text{eV}$  får vi en værdi på  $\beta \sim 27$  ved  $\epsilon = 0.15\%$ . For  $\varepsilon_F = 0.7\text{eV}$  har røret først en positiv gaugefaktor, men går så over til at have en negativ gaugefaktor. Dette er fuldstændig ækvivalent til figur 5.14, hvor vi kan se at hældningen på  $\varepsilon(\epsilon)$  for (14,0) røret skifter fortegn. Bemærk dog, at på grund af at vi har lagt vores Fermi-niveau så højt, har vi faktisk her den omvendte situation, end vi ser på figur 5.14. Vi kan på figur 5.19 se et udsnit af båndstrukturen. Det ses at de to nederste bånd ligger tæt på hinanden, og hvordan Fermi-niveauet krydser det næstnederste bånd, for de værdier vi har valgt.



Figur 5.19: Figuren viser de nederste bånd for et (14,0) rør. De to nederste bånd ligger tæt på hinanden, og når  $\varepsilon_F$  krydser det næstnederste bånd, ændrer gaugefaktoren fortegn.

Som vi kan se, er det ikke ligegyldigt, hvor man lægger sit Fermi-niveau, når man skal måle på sine rør. Hvis vi ser på figur 5.4(b), kan vi se resultatet af en måling på et halvledende rør. Dai et al. har trukket dette rør ud til  $\epsilon \simeq 0.25\%$ , men det er ikke svært at forestille sig at kurven får en negativ hældning, hvis dette rør var blevet trukket ud til  $\epsilon \simeq 0.6\%$ .



## 5.8 Afsluttende bemærkninger

Vi har i dette kapitel studeret kulstofnanorørs EM-egenskaber. Vi fandt at kulstofnanorør kan udvise en særdeles varieret opførsel, når der trækkes i dem. Halvledere bliver metalliske, metaller bliver halvledere, og armchair rør sker der slet intet med. Hvis vi sammenligner vores model med Dais resultater, kan vi se at vores simple model ikke ligger så langt fra virkeligheden (hvis vi ser bort fra armchair rør, der i vores model slet ikke får noget båndgab). For de metalliske zigzag rør ser vi samme kvalitative opførsel som Dai ser i sine eksperimenter. Med hensyn til de halvledende rør, er det sværere at konkludere. På grund af usikkerheden med hensyn til hvor Fermi-niveauet ligger i forhold til de ledende bånd, og da man ikke kender chiraliteten på de rør som Dai har målt på, kan vi ikke sige andet, end at med hensyn til gaugefaktorer kan vi fitte vores resultat præcis til, hvad Dai får. Da vores model ikke forudsiger båndgab i armchair rør, er der ukendte mekanismer på spil. Men med hensyn til de andre to typer rør vi har undersøgt, er det svært at sige hvor godt modellen passer på eksperimenterne.

# Kapitel 6

## Konklusion

Vi har i denne specialeopgave studeret en-dimensionelle tightbinding kæder. Vi har studeret grafits båndstruktur, og brugt denne til at studere kulstofnanorørs båndstruktur, og har set på hvordan denne forandrer sig, når vi trækker i et kulstofnanorør. Vi har udledt dispersionsrelationerne for alle nanorør uden træk, og for armchair og zigzag rør under træk. Vi udledte overlapintegralernes afhængighed af bindingslængden, og viste, at der var en lineær sammenhæng ved små træk. Vi så at de metalliske armchair rørs specielle symmetri gør, at de ikke får noget båndgab, når der trækkes i dem. Desuden så vi, at der var en direkte simpel og overraskende fysisk sammenligning mellem de en-dimensionelle tightbinding-kæder, og kulstofnanorør under træk.

De halvledende zigzag rørs båndgab kan både vokse og falde lineært, afhængig af hvor meget der trækkes i røret. Vi har med vores simple model forklaret resistansændringerne for kulstofnanorør under træk, med modificering af båndstrukturen. Vi kan give en kvalitativ forklaring af Dai et al.s resultater, og kvantitativt passer vores resultater ganske godt. På grund af usikkerheder i de udførte eksperimenter, er det svært at udtale sig hvor præcis vores model er. Men for de metalliske zigzag rør kan vi se at vi undervurderer resistansændringen. Dette tyder på, at der er ukendte fysiske effekter på spil. For at belyse hvilke faktorer det kunne være, kan de eksperimenter som Dai et al. har udført suppleres med et gatesweep ved fastholdt træk, for at se præcis hvad der sker med båndgabet. Desuden kunne eksperimenterne udføres ved lave temperaturer for at studere gaugefaktorernes afhængighed af temperaturen. Det skal desuden bemærkes at det ikke vides om  $\varepsilon_F = 0$  for de metalliske rør Dai har målt på, da et gatesweep ved  $\epsilon = 0$  ikke kan afsløre dette. Men dette faktum ville blot gøre det endnu mere spændende at se samme eksperiment udført med et gatesweep ved  $\epsilon \neq 0$ .

Den teoretiske model vi har lagt for dagen, kan udvides på flere måder. Vores måde at lade de udledte dispersionsrelationer få en sammenhæng med resistansen, er simpel, og en mere præcis transportmekanisme ville gøre modellen bedre. De ukendte fysiske mekanismer der kan være på spil, kunne være elektron-phonon vekselvirkninger. Desuden kan effekten af rehybridiseringen af orbitalerne også

medtages. Hvilke effekter der spiller størst rolle, kan formentlig først fastlægges, når der er udført flere, og mere detaljerede eksperimenter af nanorørenes EM-egenskaber under træk. Yderligere teoretiske studier kan være at udvide modellen til at medtage næste-nærmeste nabo vekselvirkninger, eller tredje-nærmeste nabo-vekselvirkninger. Dette kunne måske give et mere eksakt billede da modeller, der medtager tredje-nærmeste nabo vekselvirkning, beskriver båndstrukturen bedre i et større område af FBZ i forhold til ab-initio beregninger, end modeller der kun medtager nærmeste-nabo vekselvirkningerne gør [1, 13].

# Litteratur

- [1] S. Reich, C. Thomasen, J. Maultzsch, *Carbon nanotubes*, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA (2003)
- [2] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature **354**, 56 (1991)
- [3] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7.ed., John Wiley & Sons (1996).
- [4] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, College ed., Harcourt College Publishers (1976).
- [5] John Singleton, *Band theory and electronic properties of solids*, Oxford University Press (2001)
- [6] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press (1998)
- [7] William Jones and Norman H. March, *Theoretical solid state physics*, Dover edition (1985)
- [8] Anders Mathias Lunde, *Coulomb Drag in Multiwall Carbon Nanotubes*, Speciale afhandling, Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet (2004)
- [9] Thomas Døssing, *Forelæsningsnoter til Fysik 313*, Niels Bohr Institutet, (2004)
- [10] Robert Messer, *Linear Algebra*, HarperCollins College Publishers (1994)
- [11] P. R. Wallace, *The Band Theory of graphite*, Physical Review **71**, 622 (1947)
- [12] G. S. Painter and D. E. Ellis, *Electronic bandstructure and optical properties of graphite from a variational approach*, Physical Review B **1**, 4747 (1970)
- [13] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen and P. Ordejón, *Tight-binding description of graphene*, Physical Review B **66**, 035412 (2002)

- [14] S.D.M. Brown, P. Corio, A. Marucci, M. A. Pimenta, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Second-order resonant Raman spectra of single-walled carbon nanotubes*, Physical Review B **61**, 7734 (2000)
- [15] T. Vukovic, I. Milosevic and M. Damnjanovic, *Carbon nanotubes band assignment, topology, Bloch states, and selection rules*, Physical Review B **65**, 045418 (2002)
- [16] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley and C. Dekker, *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*, Nature **391**, 59 (1998)
- [17] T.W. Odom, Jin-Lin Huang, P. Kim and C.M. Lieber, *Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes*, Nature **391**, 62 (1998)
- [18] A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Diameter-Selective Raman scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes*, Science **275**, 187 (1997)
- [19] J.C. Slater, G.F. Koster, *Simplified LCAO method for the periodic potential problem*, Physical Review **94**, 1498 (1954)
- [20] <http://www.latticepress.com/speport7net.html>
- [21] C.Journet, P.Bernier, *Production of carbon nanotubes* Applied Physics A. Materials Science and Processing **67**, 1 (1998)
- [22] Z.Wu, Z. Chen, X.Du, J.M.Logan, J.Sippel, M.Nikolou, K.Kamaras, J.R.Reynolds, D.B.Tanner, A.F.Hebard, A.G.Rinzler, *Transparent, conductive carbon nanotube films*, Science **305**, 1273 (2004)
- [23] C.T. White, D.H. Robertson, J.W.Mintmire, *Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules*, Physical Review B **47**, 5485 (1993)
- [24] J.W.Mintmire, C.T. White, *Electronic and structural properties of carbon nanotubes*, Carbon **33**, 893 (1995)
- [25] R.Saito, M.Fujita, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus, *Electronic structure of graphene tubules based on  $C_{60}$* , Physical Review B **46**, 1804 (1992)
- [26] J.W.Mintmire, D.H.Robertson, C.T.White, *Properties of fullerene nanotubules*, J. Phys. Chem. Solids **54**, 1835 (1993)
- [27] M.Damnjanovic, T.Vukovic, I.Milosevic, *Fermi level quantum numbers and secondary gap of conducting carbon nanotubes*, Solid state communications **116**, 265 (2000)

- [28] C.Zhou, J.Kong, H.Dai, *Intrinsic electrical properties of individual single-walled carbon nanotubes with small band gaps*, Physical Review Letters **84**, 5604 (2000)
- [29] J.Lu, J.Wu, W.Duan, B.Gu, H.T.Johnson, *Structural trends interpretation of the metal-to-semiconductor transition in deformed carbon nanotubes*, arXiv:cond-mat/0405592 v1 (2004)
- [30] J.Nygård, D.H.Cobden, M.Bockrath, P.L.McEuen, P.E.Lindelof, *Electrical transport measurements on single-walled carbon nanotubes*, Applied Physics A Materials Science and Processing **69**, 297 (1999)
- [31] J.Cao, Q.Wang, H.Dai, *Electromechanical properties of metallic, quasimetallic, and semiconducting carbon nanotubes under stretching*, Physical Review Letters **90**, 157601 (2003)
- [32] T.Tombler, C.Zhou, L.Alexseyev, J.Kong, H.Dai, L.Liu, C.S.Jayanthi, M.Tang, S.Wu, *Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation*, Nature **405**, 769 (2000)
- [33] E.D.Minot, Y.Yaish, V.Sazonova, J.Park, M.Brink, P.McEuen, *Tuning carbon nanotube band gaps with strain*, Physical Review Letters **90**, 156401 (2003)
- [34] S.Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*, University Press, Cambridge (1995)
- [35] A.Maiti, A.Svizhenko, M.P.Anantram, *Electronic transport through carbon nanotubes: Effects of structural deformation and tube chirality*, Physical Review Letters **88**, 126805 (2002)
- [36] R.Liboff, *Introductory quantum mechanics*, 3. edition, Addison-Wesley (1998)
- [37] L.Yang, J.Han, *Electronic structure of deformed carbon nanotubes*, Physical Review Letters **85**, 154 (2000)
- [38] A.Kleiner, S.Eggert, *Band gaps of primary metallic carbon nanotubes*, Physical Review B **63**, 073408 (2001)
- [39] L.Yang, M.P.Anantram, J.Han, J.P.Lu, *Band-gap change of carbon nanotubes: Effect of small uniaxial and torsional strain*, Physical Review B **60**, 13874 (1999)
- [40] J.J.Sakurai, *Modern quantum mechanics*, Revised edition, Addison-Wesley (1995)

- [41] M.Brandbyge, *Electronic bandstructure of carbon nanotubes* DTU (2004)
- [42] W.A.Harrison, *Electronic structure and the properties of solids: The physics of the chemical bond.*, Dover, New York (1989)