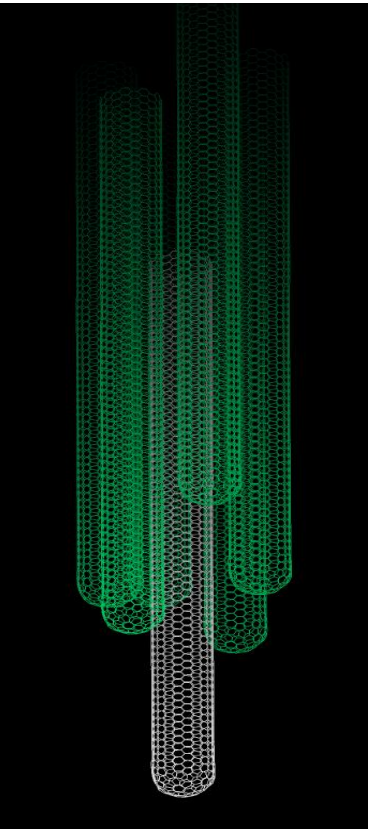
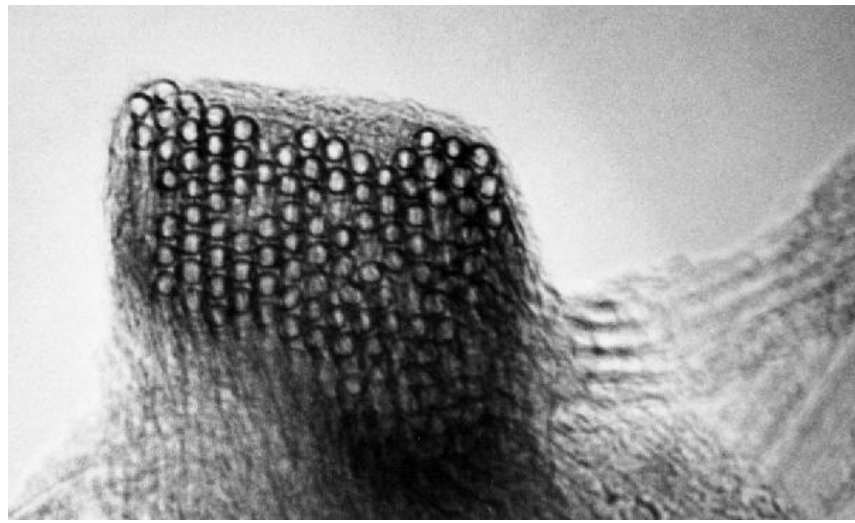
# Νανοσωλήνες άνθρακα



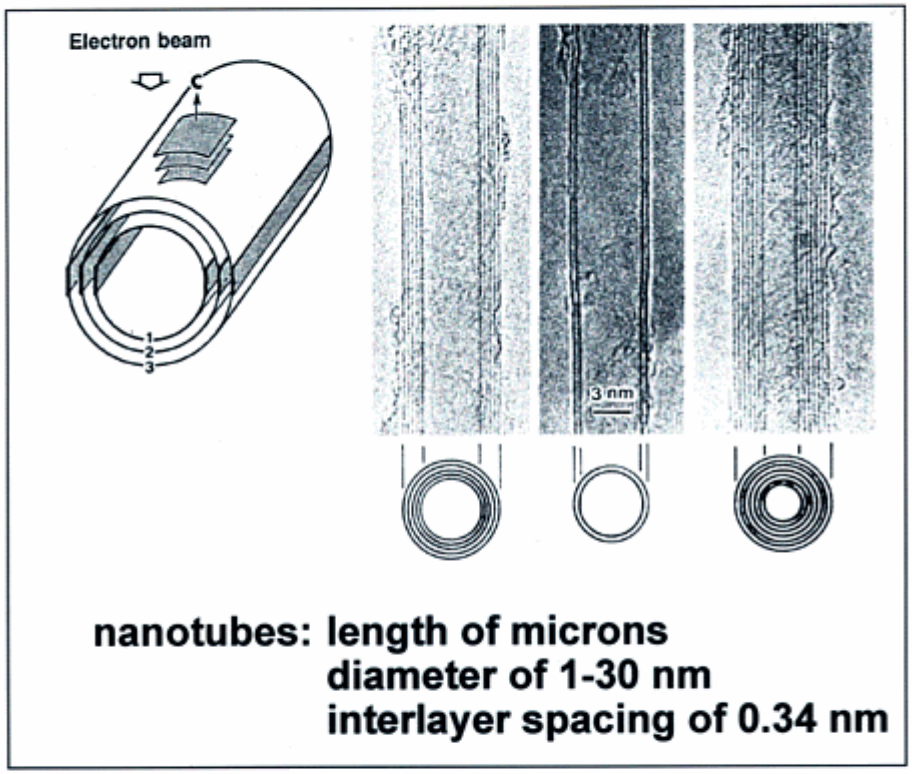
Ηλεκτρονική δομή – ηλεκτρικές ιδιότητες

Εφαρμογές στα ηλεκτρονικά



# Νανοσωλήνες άνθρακα ιστορική αναδρομή

- 1991: multi-wall nanotubes
  lijima

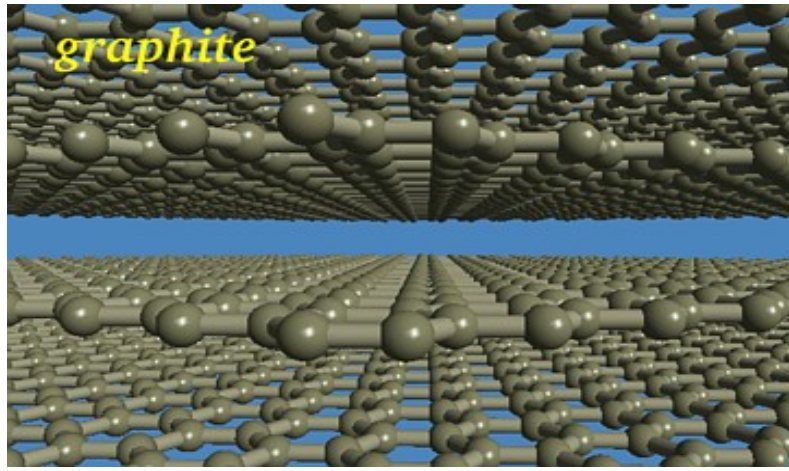



nanotubes: length of microns
diameter of 1-30 nm
interlayer spacing of 0.34 nm

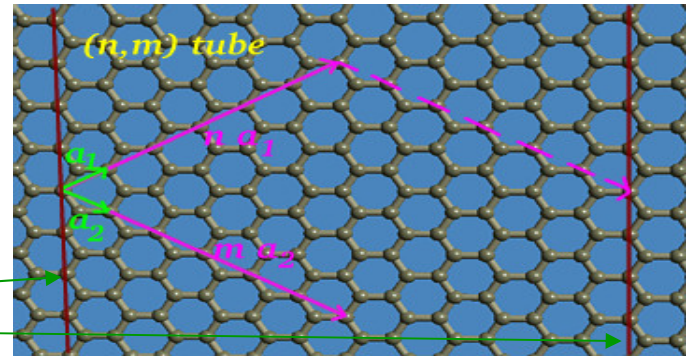
- 1993: single-wall nanotubes
  lijima; Bethune et al
- 1995: laser vaporisation of tubes
  Smalley et al

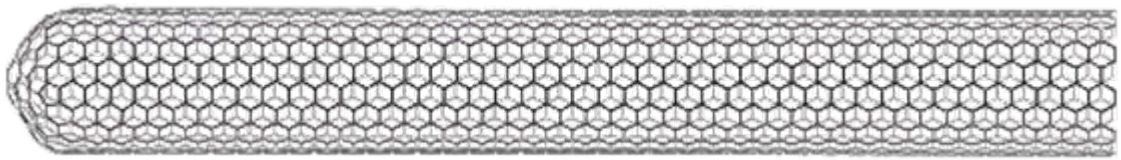
# Από το γραφίτη στους Νανοσωλήνες άνθρακα

Στο γραφίτη τα άτομα C συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους για να σχηματίσουν ατομικά επίπεδα ενώ οι δεσμοί μεταξύ των επιπέδων είναι ασθενείς.




Αν πάρουμε ένα επίπεδο και τυλίξουμε φτιάχνουμε σωλήνες που χαρακτηρίζονται από (m,n) τα διανύσματα βάσης που ορίζουν την αναδίπλωση. Αν ενώσουμε τις δύο κόκκινες γραμμές…



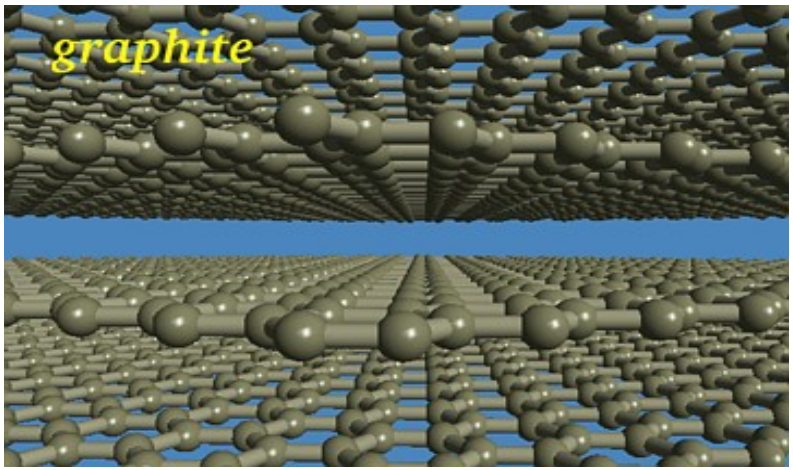
S. Iijima, Nature, 354 **56** (1991)

http://nanotube.msu.edu/

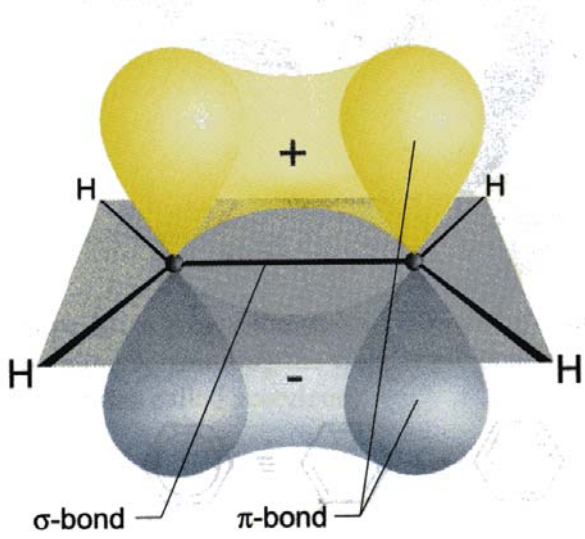
# Ηλεκτρονική δομή ενός επιπέδου γραφίτη

Το άτομο του άνθρακα έχει 6 ηλεκτρόνια 1s(2) 2s(2) 2p(2)

Στο γραφίτη τα άτομα του άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς sp2




Sp2 δεσμός στο αιθένιο $C_2H_4$



# Ηλεκτρονική δομή ενός μορίου με τη μέθοδο ΤΒ

Ανάπτυγμα σε ατομικές κυματοσυναρτήσεις s, p, d

$$\varphi = \sum_i c_i \psi_i \qquad H\varphi = E\varphi \qquad \int \varphi^* H \varphi = E \int \varphi^* \varphi$$

Αρχή ελαχιστοποίησης της ενέργειας

Αν χρησιμοποιήσουμε μια οποιαδήποτε κυματοσυνάτηση η ενέργεια θα είναι πάντα μεγαλύτερη από τη σωστή ενέργεια

Άρα αρκεί να υπολογίσουμε για ποιους συντελεστές c ελαχιστοποιείται η ενέργεια

Δηλαδή $\dfrac{\partial E}{\partial c_i} = 0$

# Ηλεκτρονική δομή αιθενίου

Για το αιθένιο με ένα τροχιακό για κάθε C

α β

$$\begin{vmatrix} \int \psi^{*1}{}_p H \psi^1{}_p - E & \int \psi^{*2}{}_p H \psi^1{}_p \\ \int \psi^{*1}{}_p H \psi^2{}_p & \int \psi^{*2}{}_p H \psi^2{}_p - E \end{vmatrix} = 0$$

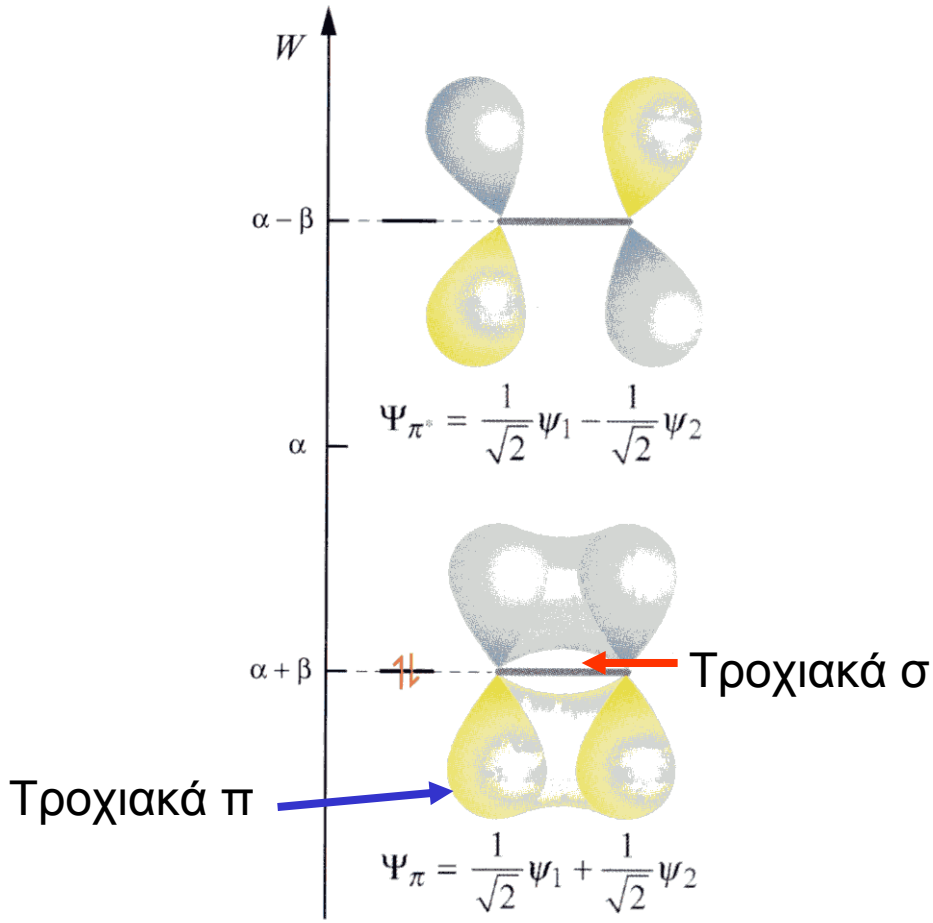



**Figure 15:** Result of the HMO calculation for ethene: energy levels and sketch of the wave functions of the π-MOs. The occupation of the energy levels is shown for the ground state.

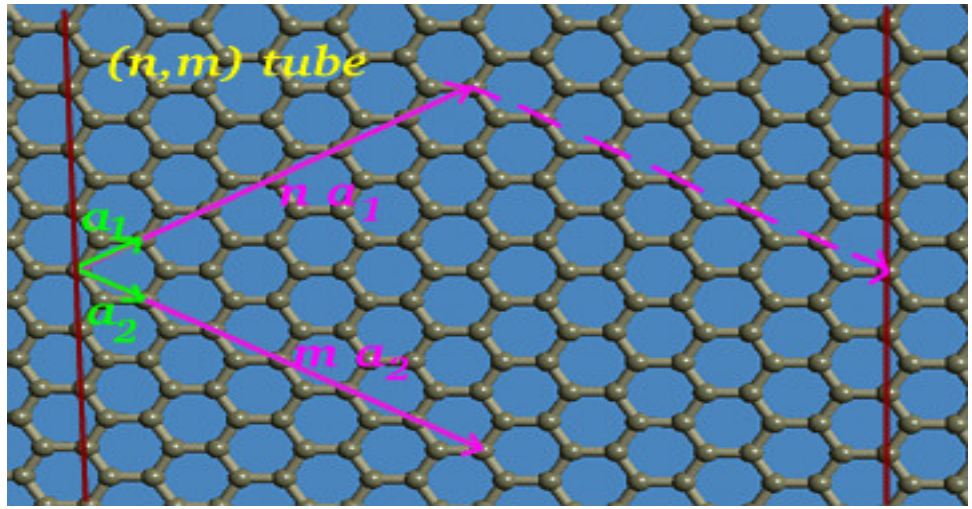
# Νανοσωλήνες άνθρακα

$$\mathbf{C}_h = na_1 + ma_2$$

n or m =0 zig-zag

n=m  armchair

Διάνυσμα περιμέτρου ή
Διάνυσμα χειρομορφίας
(chiral vector)

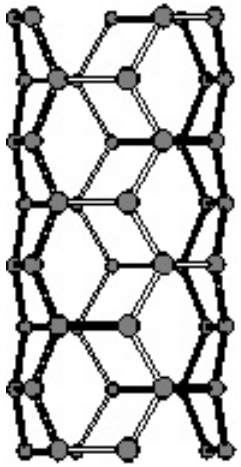



Δημιουργεί κατοπτρικό είδωλο
της δομής αν ανταλλάξω τα m,n

Οι νανοσωλήνες προέρχονται από το επίπεδα γραφίτη
Το άπειρο επίπεδο περιγράφεται από τα διανύσματα βάσης α

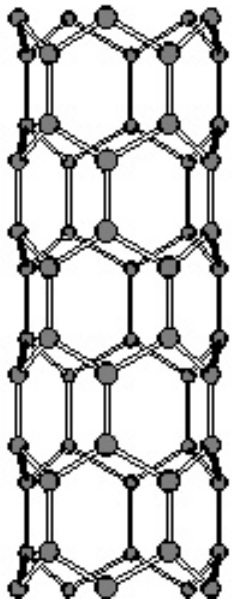
# Νανοσωλήνες άνθρακα

(3,3)



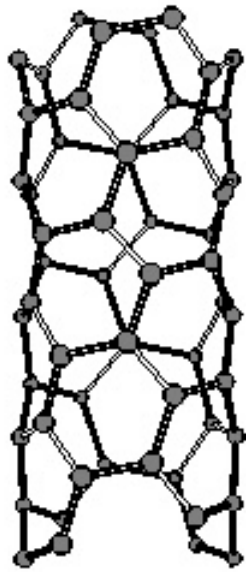
n=m
armchair

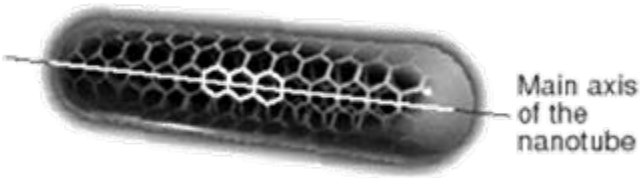
(5,0)

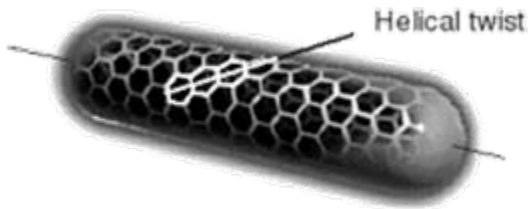


n or m =0
zig-zag

(4,2)

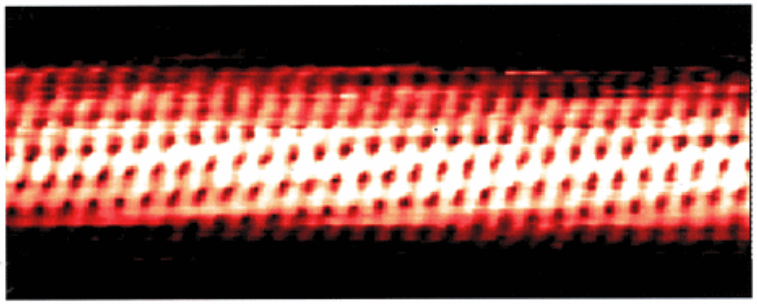


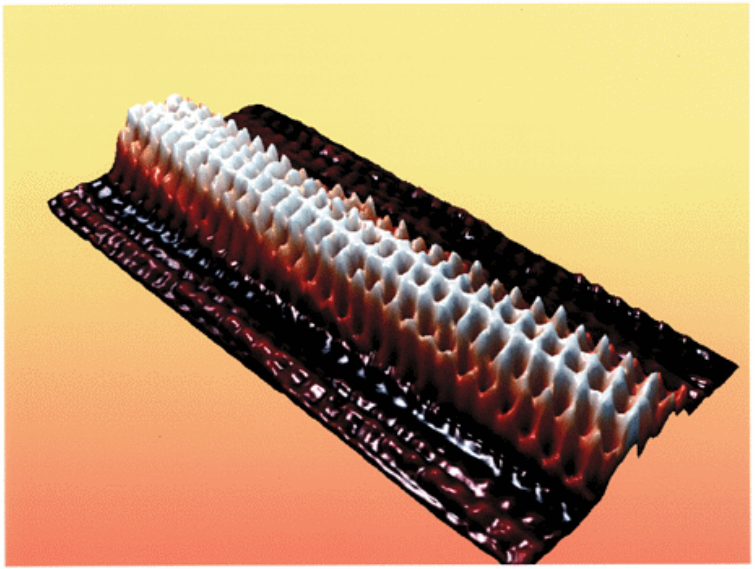


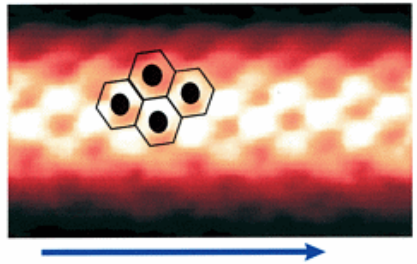
# Εικόνες ατομικής ανάλυσης από μικροσκόπιο STM

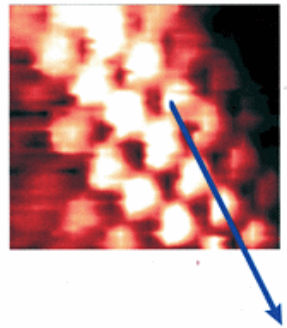
Atomic resolution on the nanotubes



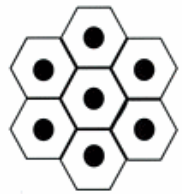


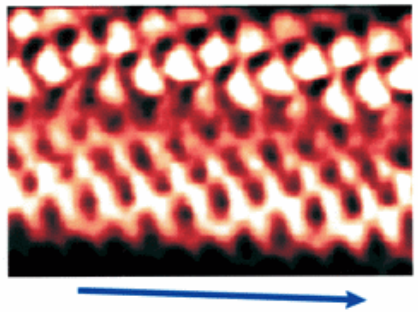
Atomic resolution





triangular lattice:
dark dots correspond
to centers hexagons

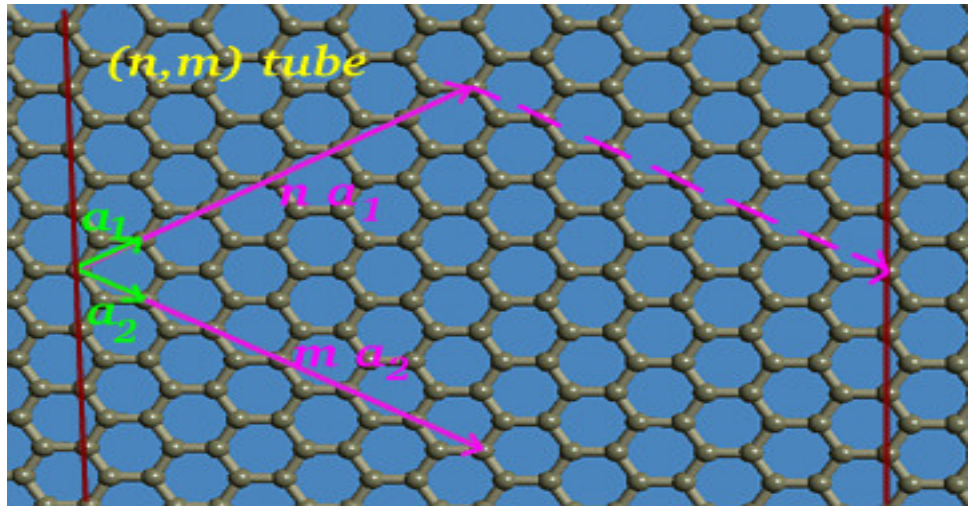




*double tip*

Ο ανάστροφος χώρος για το άπειρο επίπεδο ορίζεται $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{k}_j = 2\pi\delta_{ij}$

Η ζώνη Brillouin για τα επίπεδα γραφίτη είναι εξάγωνο



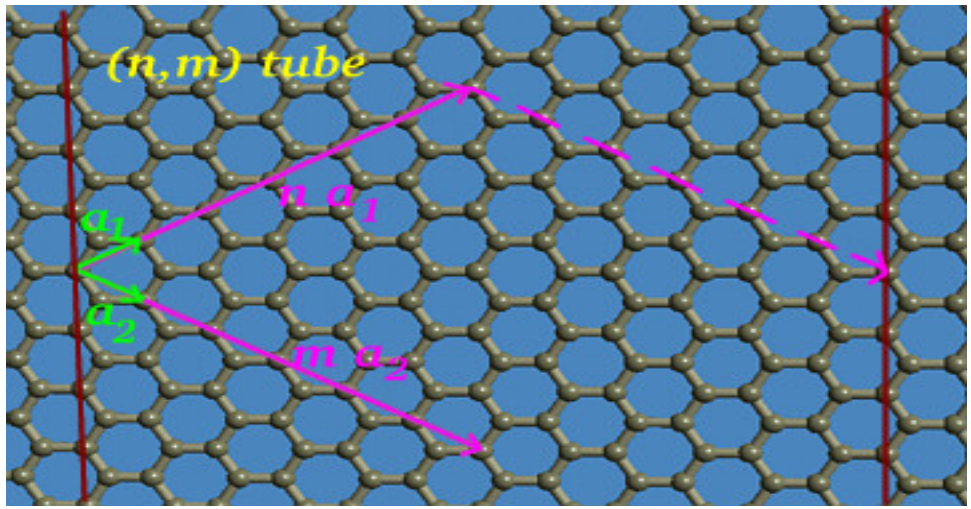

Περιορίζοντας το άπειρο επίπεδο ουσιαστικά κβαντώνουμε τις καταστάσεις στην κατεύθυνση του ανύσματος

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{k} = 2\pi j \quad |j| = 0,1,2...$$ Επιτρεπτές καταστάσεις

## Ανάλογα με τα μόρια, κάνουμε ανάπτυγμα με κυματοσυναρτήσεις Bloch

Το εξαγωνικό πλέγμα έχει δύο άτομα βάσης Α και Β

Επαναλαμβάνοντας τα δύο άτομα κατά ανύσματα του πλέγματος παίρνουμε όλο το 2Δ κρύσταλλο




$$\varphi_1 = \sum_A \exp[2\pi i \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_A]\psi(\mathbf{r}-\mathbf{r}_A)$$

$$\varphi_2 = \sum_B \exp[2\pi i \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_B]\psi(\mathbf{r}-\mathbf{r}_B)$$

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

$$E = H_{11} \pm H_{12}$$

Αντίστοιχα με τα μόρια αλλά τώρα τα ολοκληρώματα είναι μεταξύ των φ…

# Ηλεκτρονική δομή ενός επιπέδου γραφίτη

$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \left[ 1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right]^{1/2}$$

Ζώνες π, π* εφάπτονται στο σημείο K

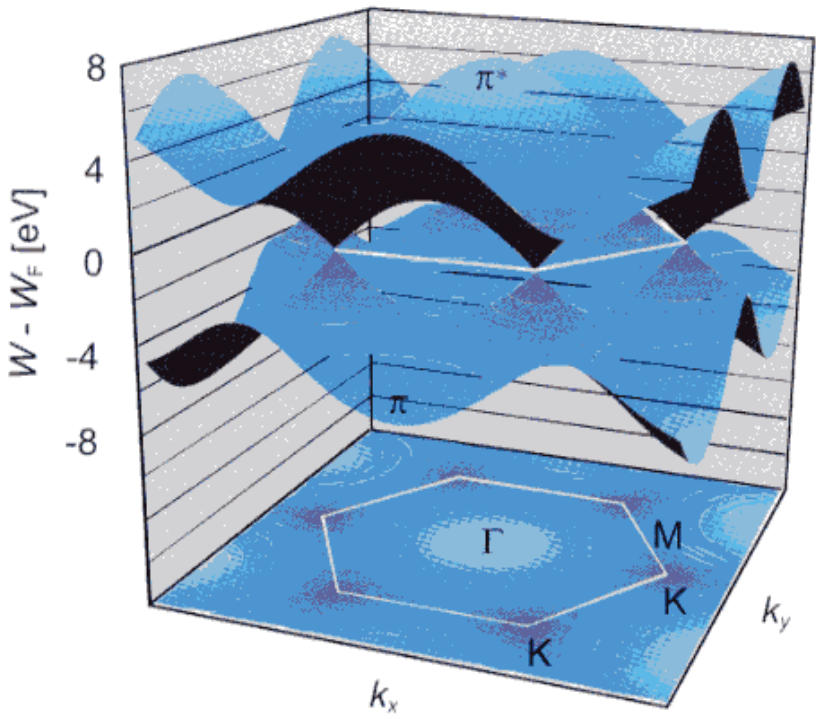



**Figure 6:** 3-D illustration of the dispersion relation of graphene.

# Ενεργειακές ζώνες νανοσωλήνα arm-chair (3,3)

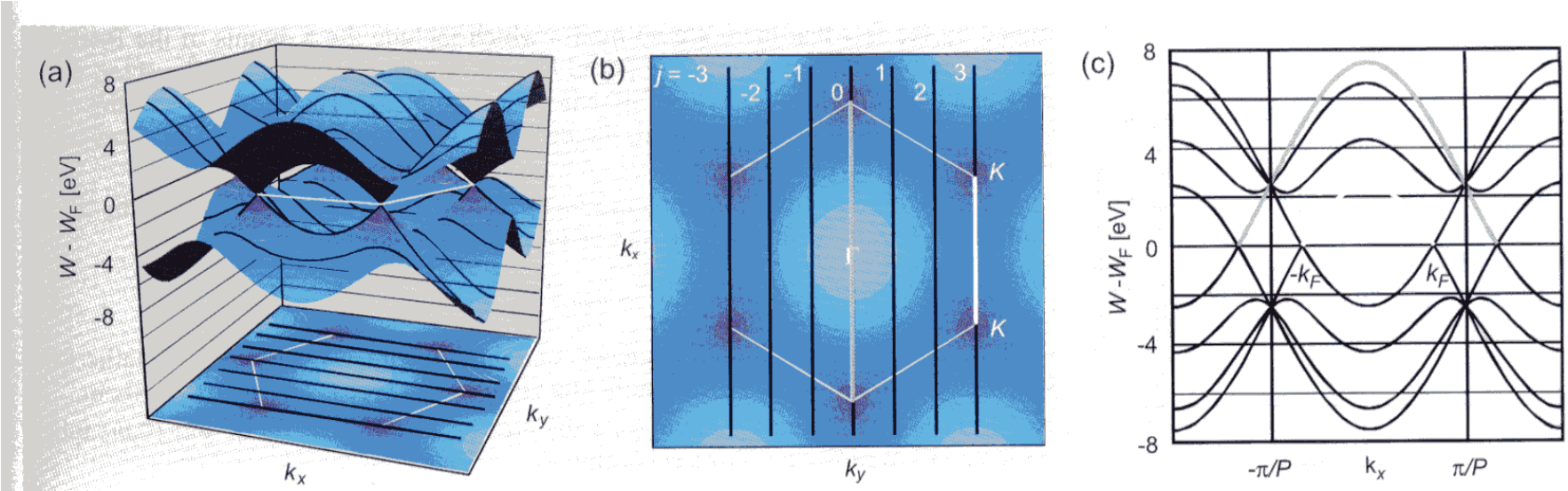


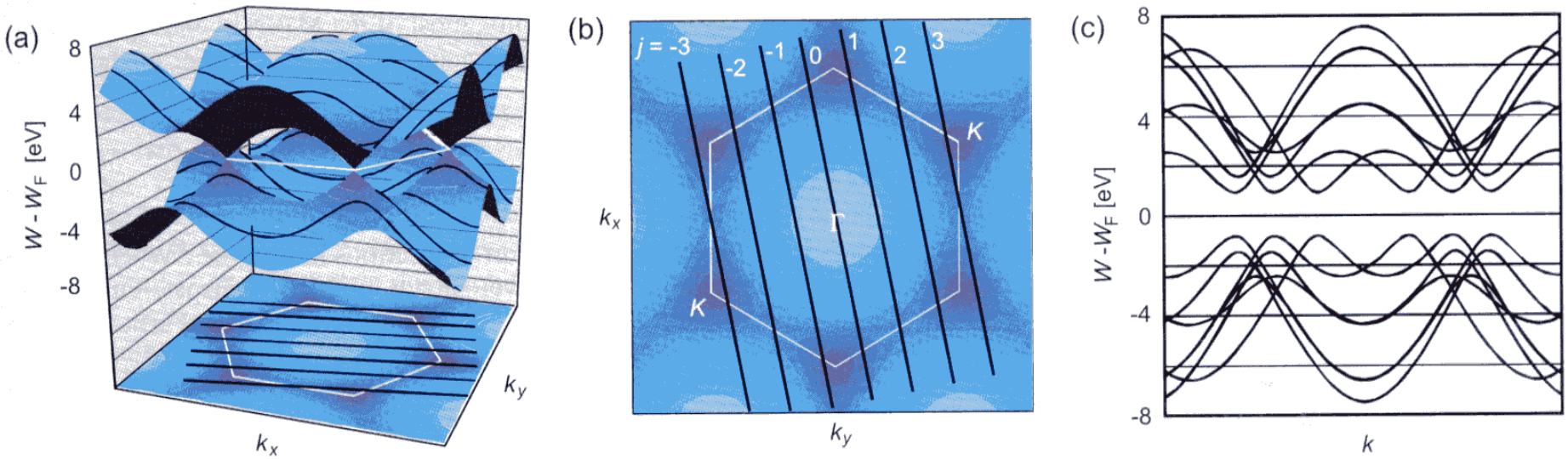

**Figure 7:** Dispersion relation of a (3,3) CNT.

$$C_h \cdot k = 2\pi j \quad |j| = 0,1,2\ldots$$

$$k_{y,j} = \frac{j}{n}\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \quad n = m$$

Προβολή των γραμμών στο επίπεδο
Τα σημεία K είναι κατειλημμένα και έχουμε μεταλλική συμπεριφορά

# Νανοσωλήνας (4,2)



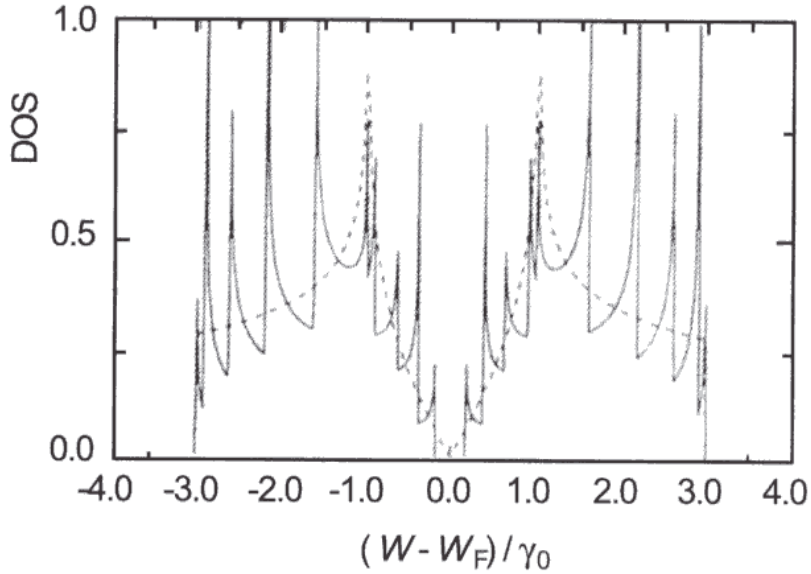

Τα σημεία K δεν καταλαμβάνονται, άρα έχουμε χάσμα,
και ημιαγώγιμη συμπεριφορά

# Πυκνότητες καταστάσεων

Χαρακτηριστικές κορυφές για σύστημα 1Δ

$$1/\sqrt{E}$$

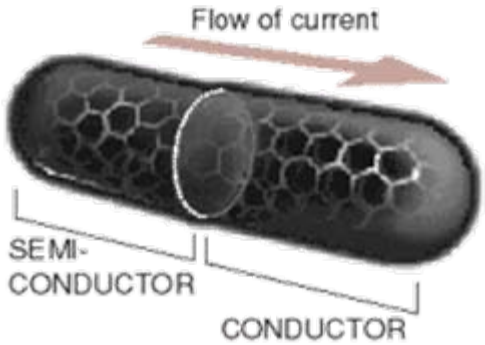
**(10,0)**



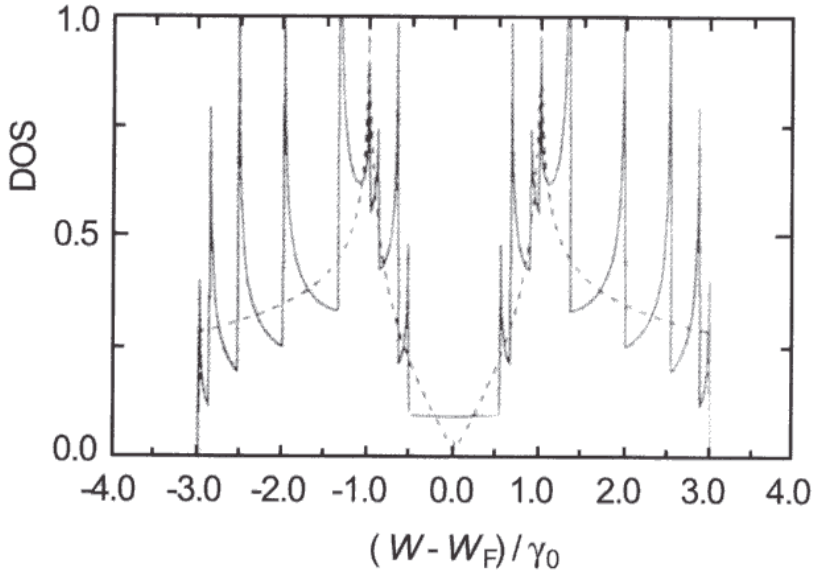

Μεταλλικά όταν n-m = 3q,  q ακέραιος

Το ένα τρίτο των νανοσωλήνων είναι μεταλλικό

Το χάσμα μειώνεται όσο μεγαλώνει η διάμετρος, τυπικά, μερικά eV




**(9,0)**



# Σκέδαση στους νανοσωλήνες άνθρακα

Διαδικασίες σκέδασης

Γενικά σε μονοδιάσταστα κανάλια η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι μεγάλη και η αγωγιμότητα είναι βαλλιστική,

## Σκέδαση από προσμίξεις

Μία πρόσμιξη προκαλεί οπισθοσκέδαση αφού οι επετρεπτές καταστάσεις είναι $\pm k$

$$R_{imp} = \frac{h}{4e^2}\frac{L}{\lambda_{imp}}$$

## Φωνόνια

1Δ DOS φωνονίων $T^0$

Σκέδαση μικρό Δk $T^0$

Ηλεκτρόνια- φωνόνια $T$

$$R_{ph} = \frac{h}{4e^2}\frac{L}{\lambda_{ph}} \qquad \lambda_{ph} = v_F \tau_{Ph} \qquad \tau_{Ph} \propto T^{-1}$$

## Σκέδαση στους νανοσωλήνες II

Σε μεγάλες τάσεις, δηλαδή μεγάλα πεδία τα ηλεκτρόνια έχουν μεγάλες ενέργειες (hot electrons)

Σε αυτή την περίπτωση η κύρια αιτία σκέδασης είναι από οπτικά φωνόνια

Τέλος αντίσταση μπορεί να οφείλεται σε σκεδάσεις e-e που δεν μπορούν να αγνοηθούν τελείως όπως στα συστήματα 3Δ

# Μέθοδοι σύνθεσης Ι

## Ηλεκτρικό τόξο εκκένωσης

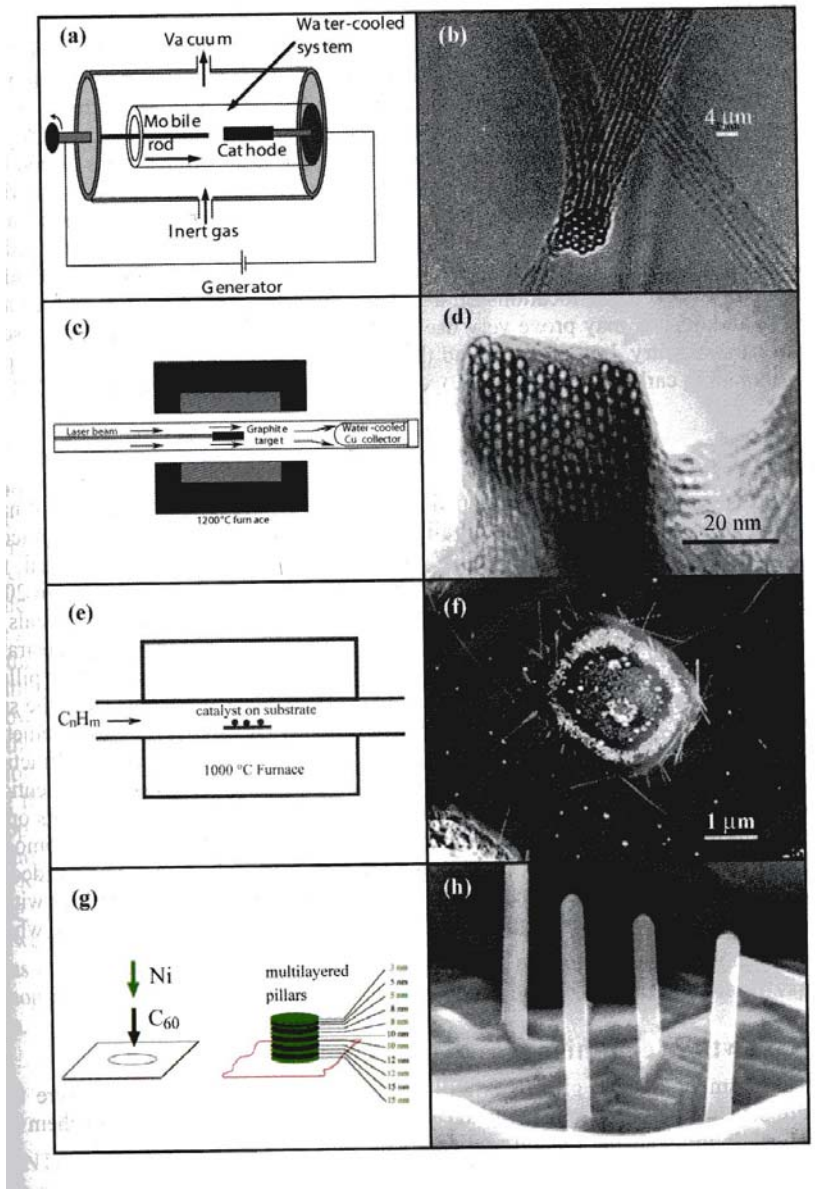
(Electric arc discharge)
S. Iijima Nature **354**, 56 (1991)

Εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε ηλεκτρόδια γραφίτη με ευγενές αέριο. Από την εκκένωση ο γραφίτης εξαχνώνεται και τα άτομα C κρυσταλλώνονται ξανά και σχηματίζουν νανοσωλήνες

## Εξάχνωση με Laser

Smalley group, Science **273**, 483 (1996)

Γραφίτης μαζί με λίγη σκόνη Ni, ή Co σε φούρνο 1200 C κάτω από ροή Ar Και ακτινοβολείται με laser. C και μέταλλο εξαχνώνονται και οι νανοσωλήνες δημιουργούνται στην αέρια φάση.
<u>Παρασκευή σε μεγάλη κλίμακα</u>



# Μέθοδοι σύνθεσης II

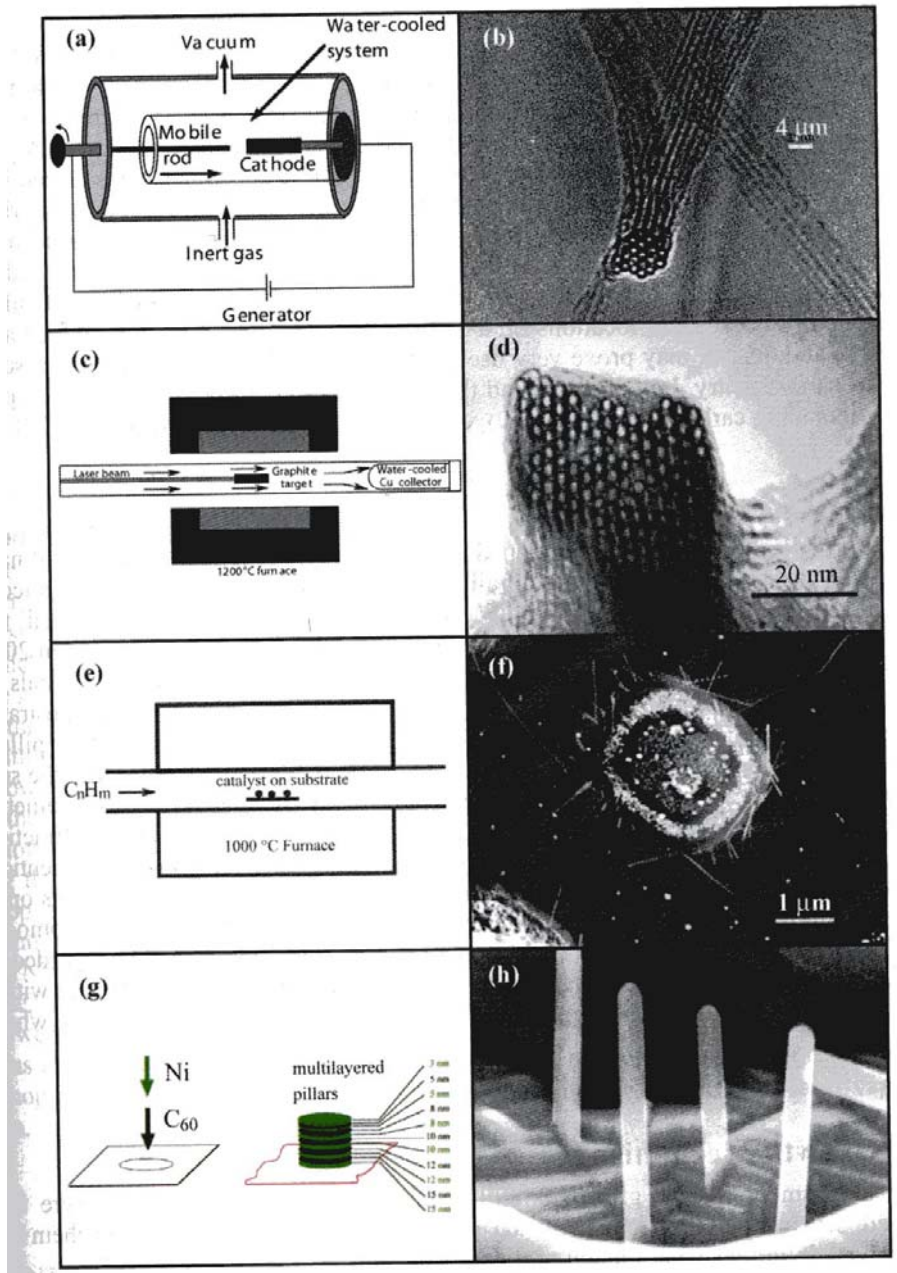
## Χημική εναπόθεση
(Chemical Vapor Deposition)
H.J. Dai group Nature 395, 878 (1998)

Νανοσωλήνες μονού τοιχώματος,
Si με αλουμίνα και καταλύτες Fe, Mo
σε φούρνο με ροή μεθανίου

## Ανακρυστάλλωση φουλερενίων

IBM, Science, 292 1136 (2001)

Μονοκρύσταλλοι SWCT
Ni, $C_{60}$ πάνω σε Mo ή Si
Με χρήση μάσκας



# CVD με χρήση μάσκας

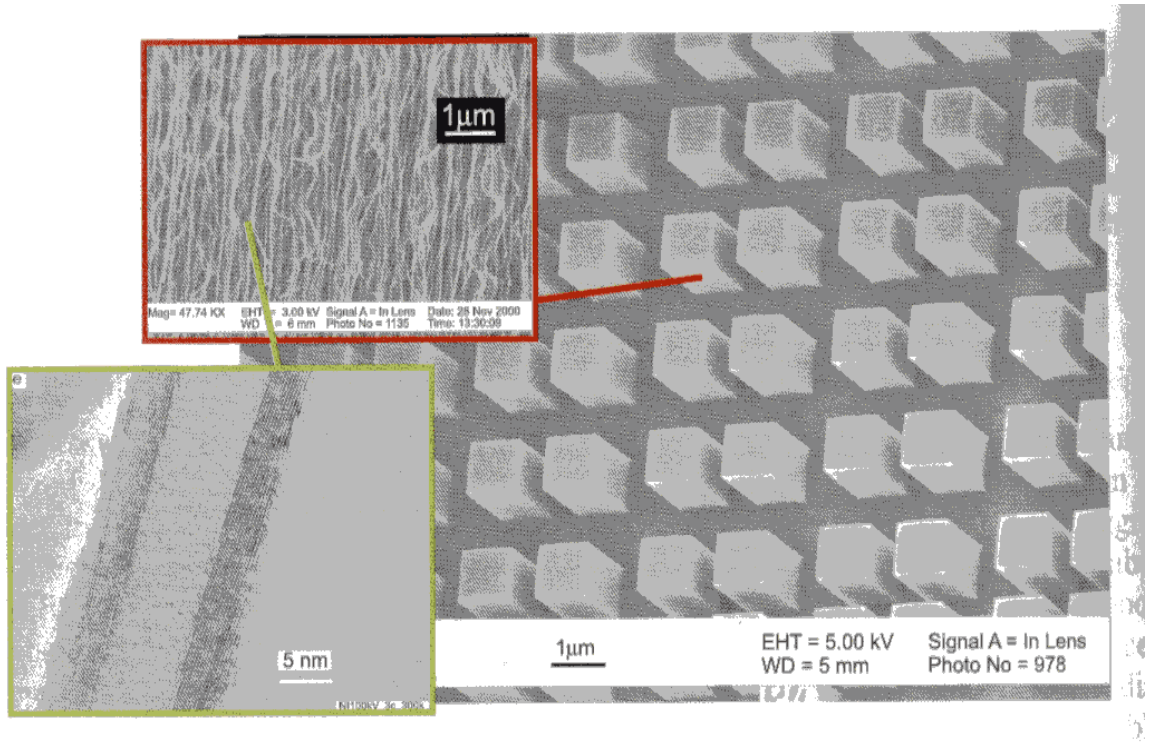


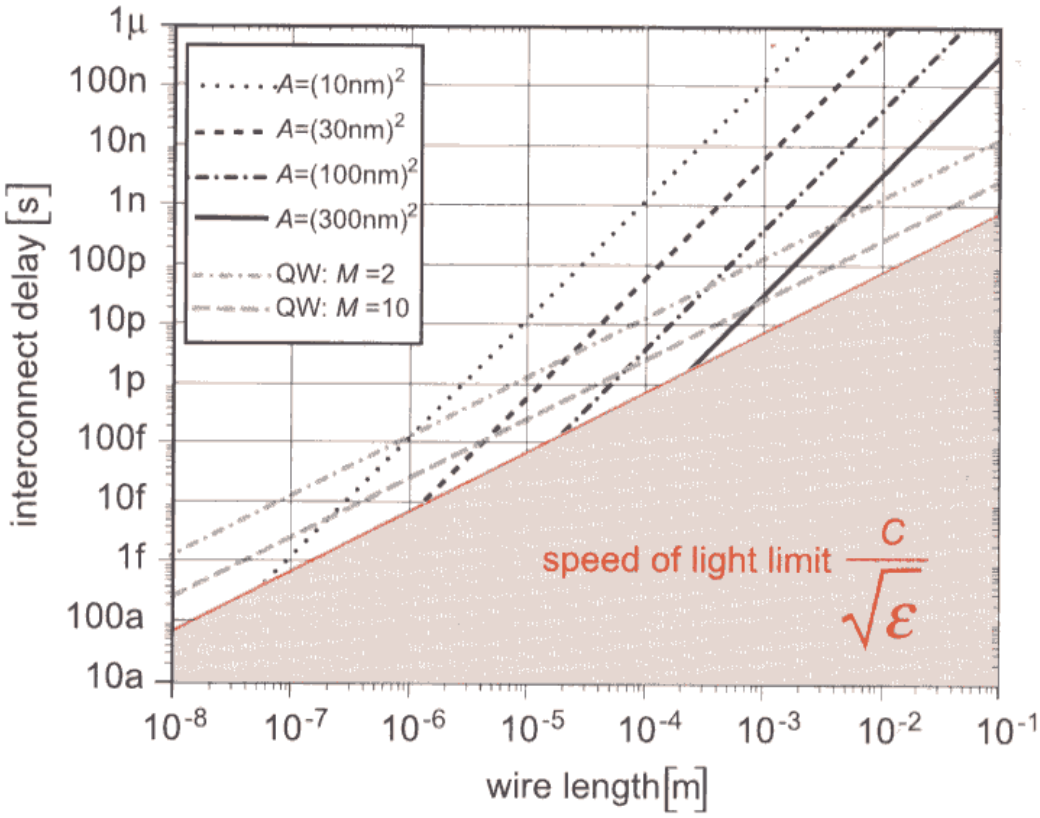

**Figure 18:** Nanotube blocks created by catalyst mediated growth. The tubes are generated from iron catalyst pads (100 × 100 µm) patterned by the lift-off technique. The first inset shows that each block consists of numerous nanotubes with a length exceeding 100 µm. The second inset shows a TEM-image of a single nanotube revealing that the tubes are multiwall with about 16 shells and a diameter of approximately 20 nm.

# Νανοσωλήνες άνθρακα για διασυνδέσεις

Μεγάλη μέση ελεύθερη διαδρομή από Cu

Μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος από Cu

Καλύτερη απόκριση



# Εφαρμογές Τρανζίστορ με CNT

Χρήση σωλήνων με πολλαπλά τοιχώματα
Αλλάζοντας τη διάμετρο μπορούμε να έχουμε
Επαφές μετάλλου-ημιαγωγού και γενικά αλλαγή στο χάσμα

Κάψιμο των στρωμάτων διαδοχικά και ελεγχόμενα.

(IBM) P.G. Collins et al Science, **292** 706 (2001)

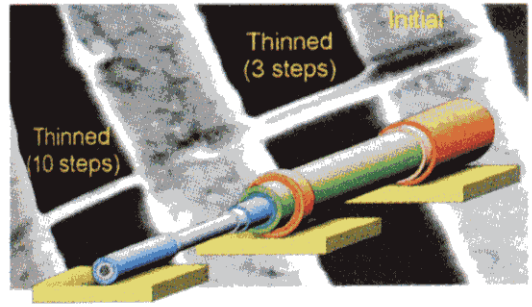



**Figure 22:** Controlled burn-off of the individual shells of a multi-wall nanotube between three adjacent contacts. In the first section three shells have been removed whereas ten shells have been stripped in the second section. The SEM picture and inset with schematic drawing are taken from [61].

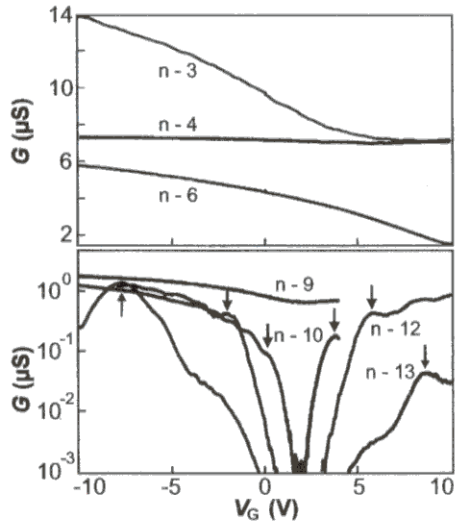
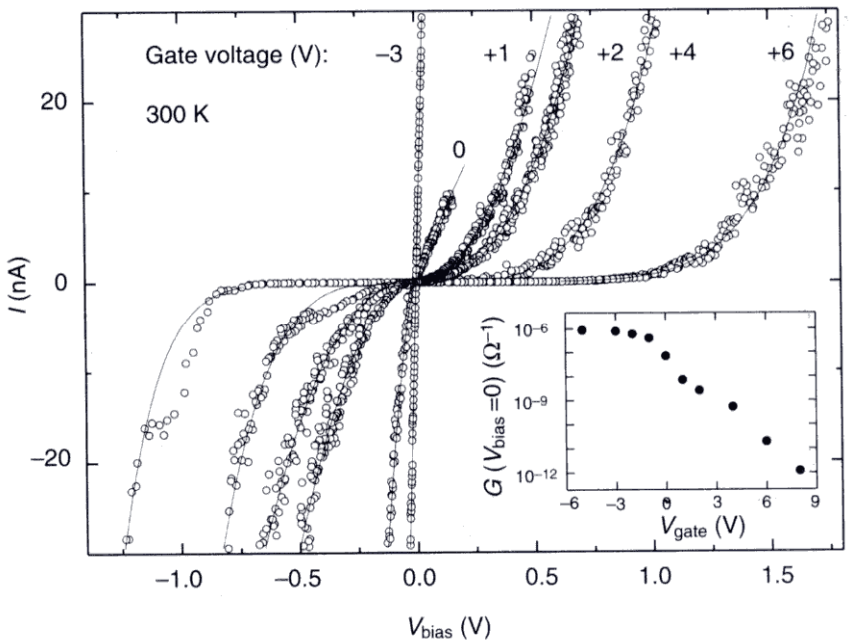



**Figure 23:** Conductivity of individual shells of a multi-wall nanotube (taken

# Τρανζίστορ σε θερμοκρασία δωματίου

S. J. Tans et al Nature 393 49 (1998)



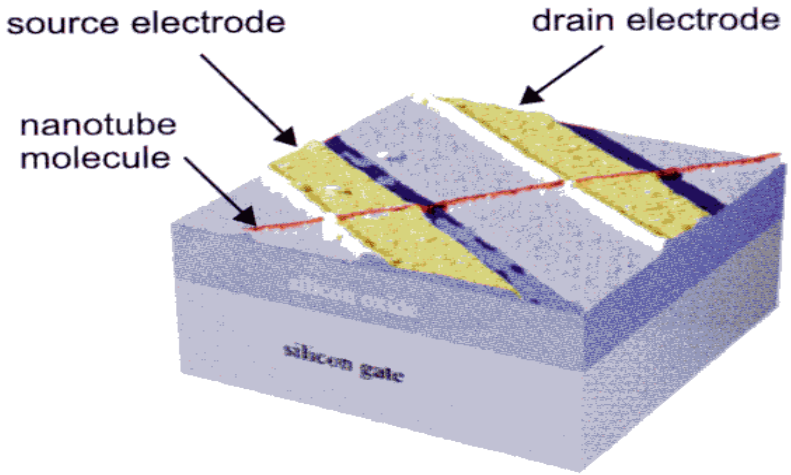




**Figure 25:** A carbon nanotube field effect transistor (CNTFET). The nanotube (red) is located on top of two platinum contacts (yellow). The back-gate-stack (blue) is formed by a silicon dioxide dielectric on top of a silicon wafer (colored AFM-image taken from [57]).

# Εφαρμογές σε μνήμες

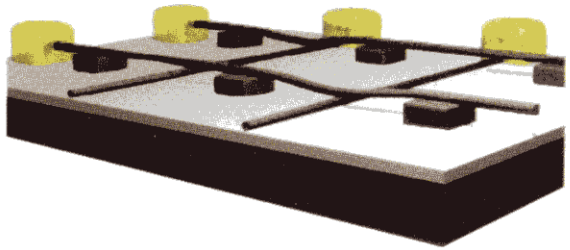
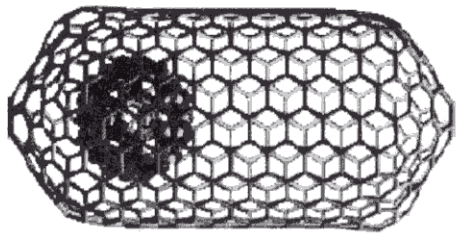


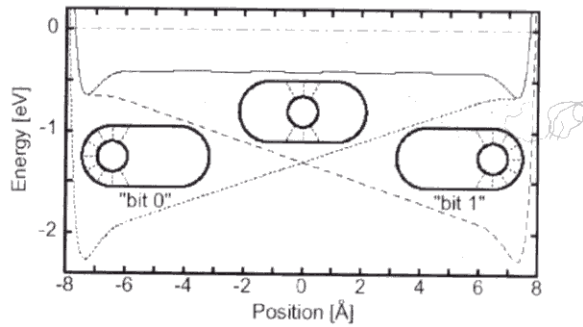
**Figure 37:** Crossbar arrangement of rows and columns of nanotubes separated by supporting blocks. Application of an appropriate voltage between the desired column and row bends the top tube into contact with the bottom nanotube. The resistance drop is used for bit storage. Van der Waals forces maintain the contact even if the voltage is removed (after [68]). Separation of the CNTs is achieved by application of a voltage pulse of equal polarity at the crossing point.

Th Rueckes et al Science, 289 94 (2000)

Y. Kwon et al Phys. Rev. Lett. 82 1470 (1999)

**Figure 39:** A bucky ball incorporated in a short closed carbon nanotube (right). The Van der Waals forces favor two stable positions at both ends of the tube (left) which can be exploited for bit storage. The bucky ball is positively charged by the incorporation of a potassium ion (after [69]).





# Προοπτικές των CNT

Οι νανοσωλήνες C έχουν δείξει ότι έχουν εφάμιλλες και ανώτερες ιδιότητες σε σχέση με τα ολοκληρωμένα Si ιδίων διαστάσεων.

CNT θα μπορούσαν ενδεχομένως να λύσουν πολλά από τα προβλήματα των ηλεκτρονικών σε μικρές διαστάσεις

**Αλλά**

Η παράλληλη επεξεργασία πολλών στοιχείων από CNT είναι ζητούμενο κάτι που είναι ρουτίνα με τεχνολογία Si (100 εκατομμύρια τρανζίστορ)