

# NANOPHYSIQUE

## INTRODUCTION PHYSIQUE AUX NANOSCIENCES

### *Ch 5. Carbon Structures*

James Lutsko

Lecture 5, 2019-2020

# Carbon Structures

- Introduction
  - Histoire
  - Carbone
  - Hybridization
- Tight-binding calculations
  - Principe
  - Example: trans
  - Graphene  $\pi$ -liens
  - Graphene  $\sigma$ -liens
- Structure de carbone nanotubes
- Structure Electronique
- Synthesis
- Transport
- Multi-walled nanotubes

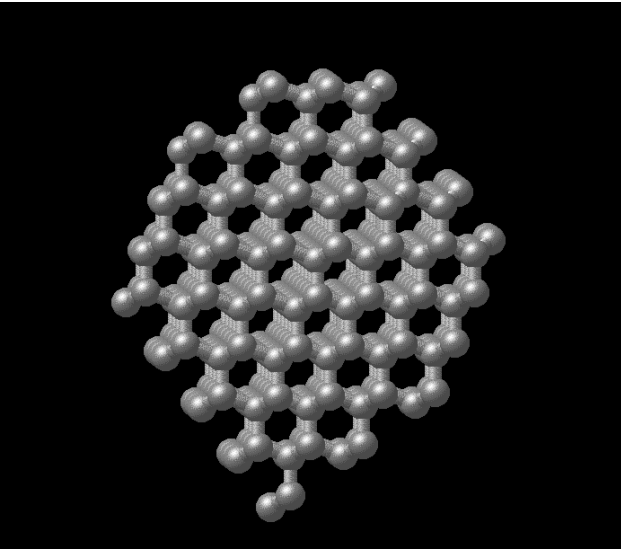
# Carbon Structures

- Introduction
  - Histoire
  - Carbone
  - Hybridization
- Tight-binding calculations
  - Principe
  - Example: trans
  - Graphene  $\pi$ -liens
  - Graphene  $\sigma$ -liens
- Structure de carbone nanotubes
- Structure Electronique
- Synthesis
- Transport
- Multi-walled nanotubes

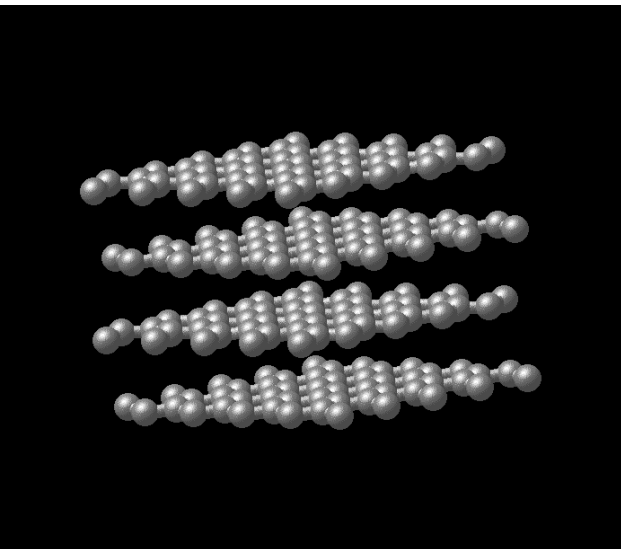
# Une petite histoire

- La première fibre de carbone: Edison, 1879
- Recherche lente jusqu'à ce que les années 1950
- Aéronautique -> recherche de matériaux légers et résistants → “carbon whisker”
- Découverte de fullerenes (Kroto, Smalley 1985)
- → Recherche invitée à l'échelle du nanomètre fibres
- Spéculation théorique sur la forme et symétrie de carbone nanotubes (Smalley, Dresselhaus, ...)
- Observation de carbone nanotubes (Iijima, 1992 – utilisant TEM).

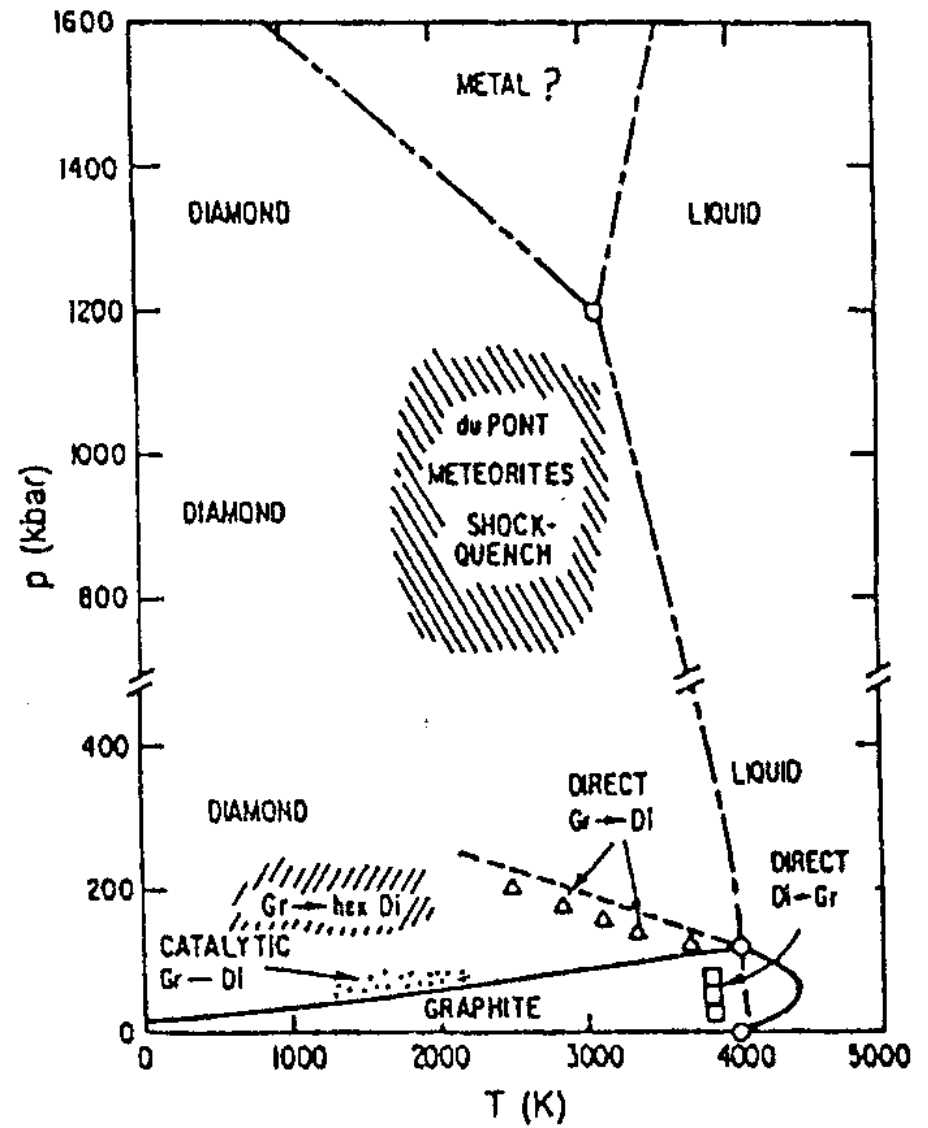
# Propriétés du carbone



diamant

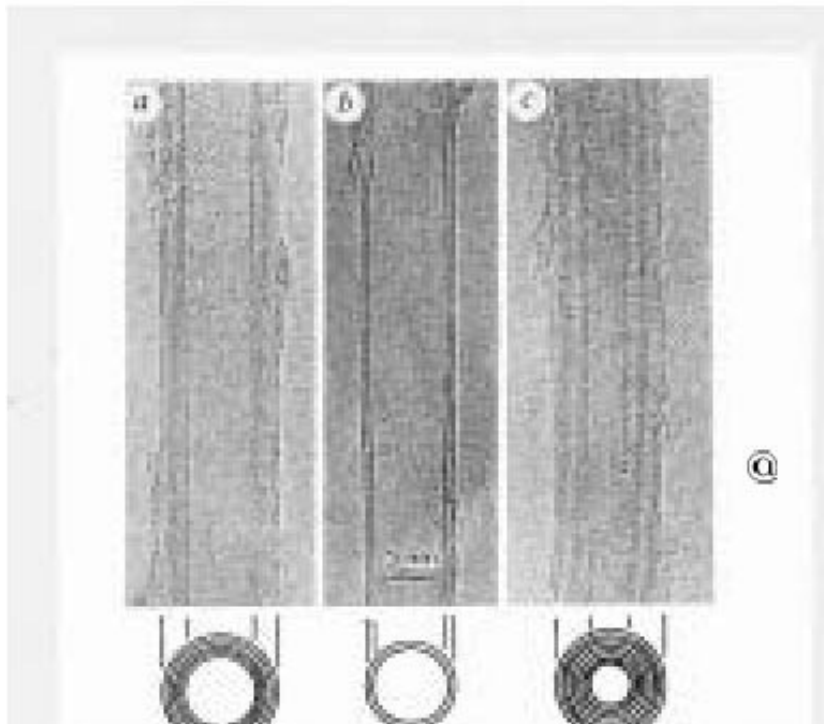


graphite

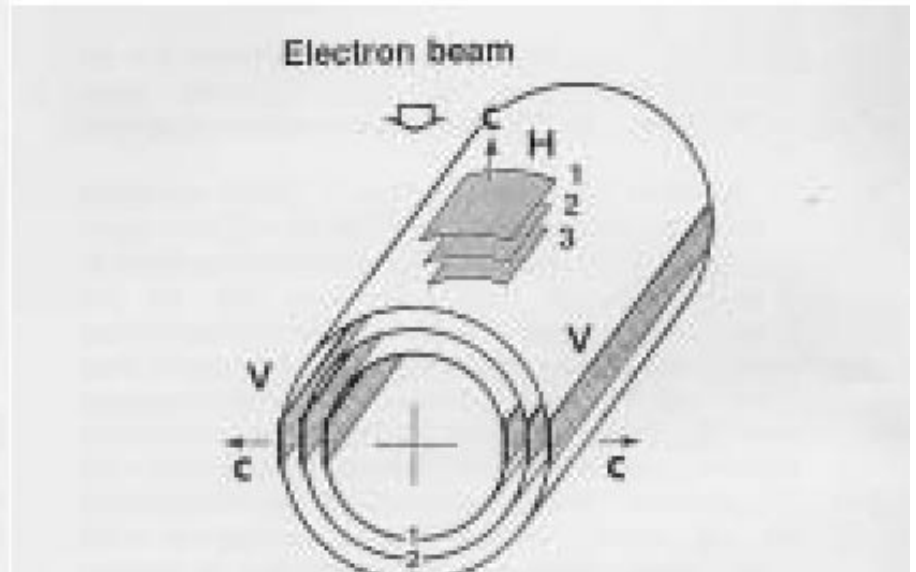


# Nano materials

Carbon nanotubes(CNT) (Iijima Nature 354 56 (1992))



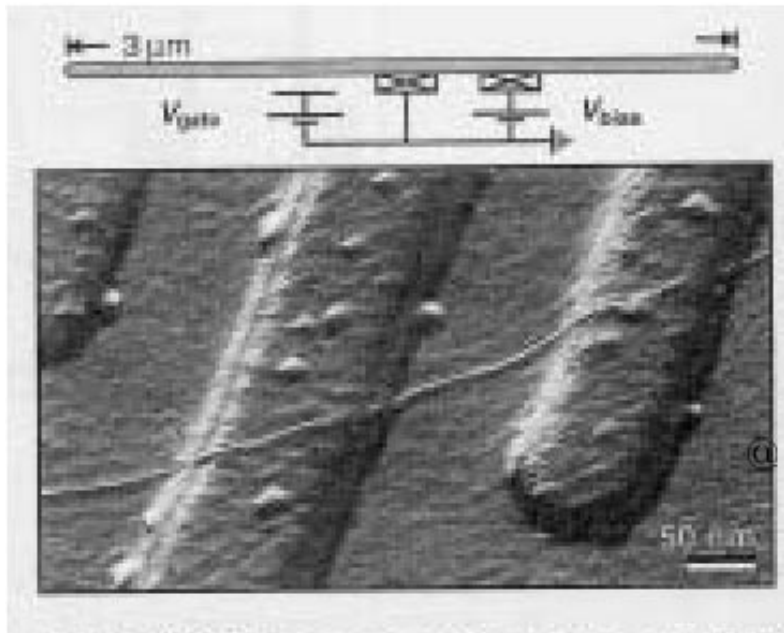
Electron microscope image



Interpretation of the images

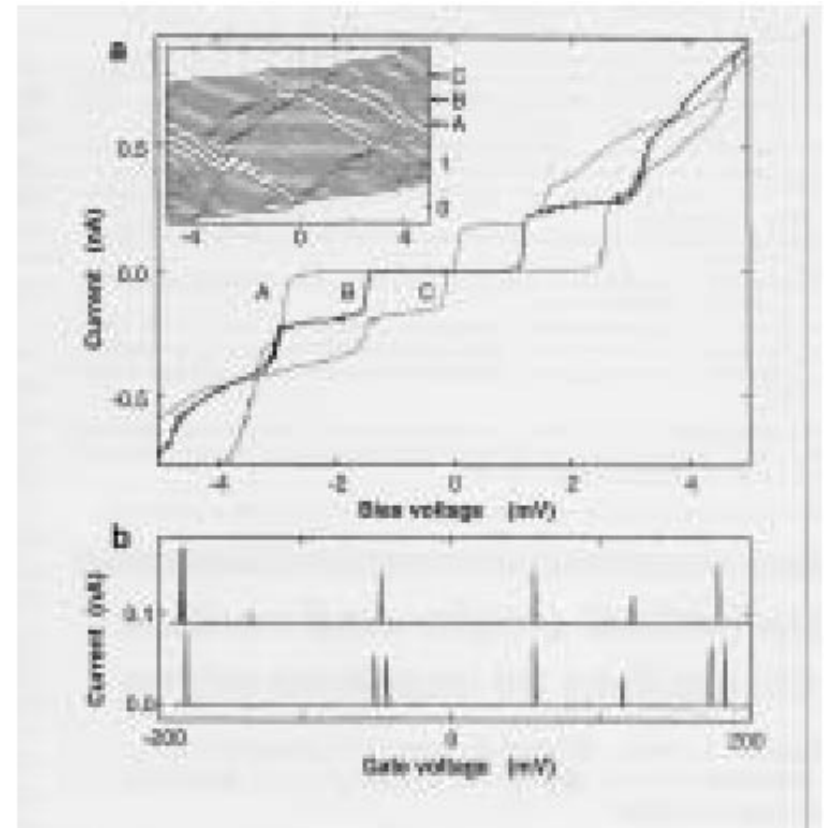
diameter 6.5 nm, which has the smallest hollow diameter (2.2 nm).

# Current-voltage characteristics of CNT (S.J. Tans et al. Nature 386 474 (1997))



Electron microscope image of the system

- thin filament: Single-wall CNT
- hills: electrodes



- a. Nonlinear conductance (Coulomb staircase)
- b. Controlling the number of electrons

# Carbone

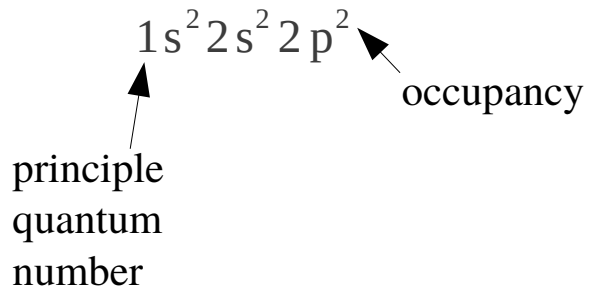
# Carbone:

$$\mathbf{Z} = 6$$

 $^{12}\text{C}, ^{13}\text{C} \rightarrow \text{stable}$ 

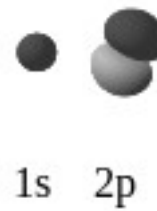
$^{14}\text{C}$  --> half-life = 5,730 an  
(carbon dating)

## Configuration Electronique:



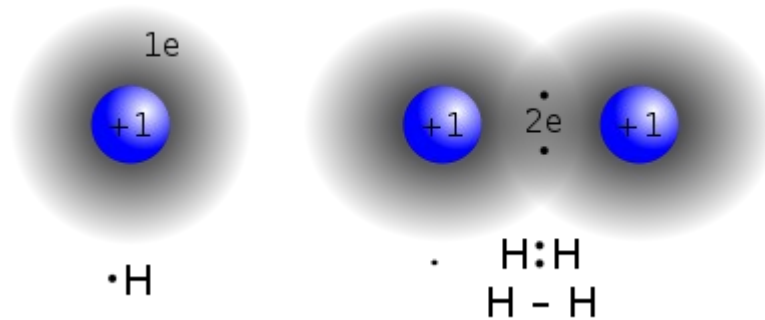
# Periodic Table of Elements

* Lanthanide Series	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
+ Actinide Series	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr





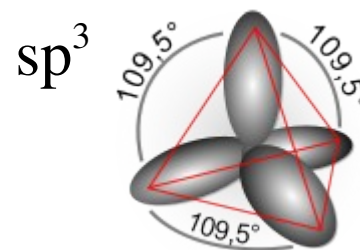
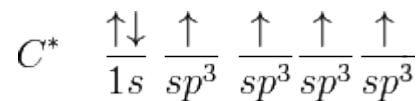
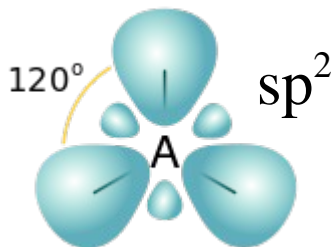
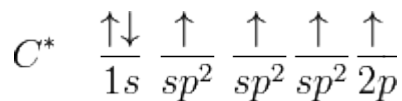
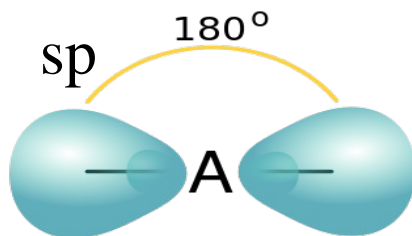
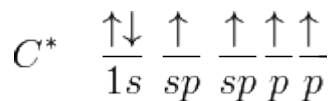
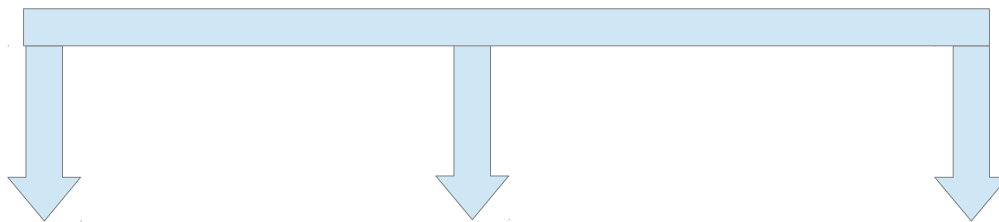
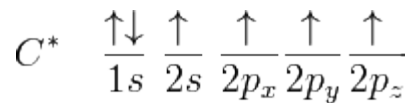
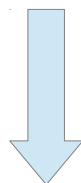
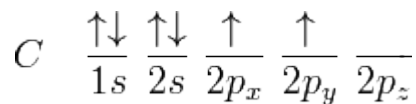
# Covalent bonds: sharing electrons



T (kinetic energy) : lower energy by delocalizing electrons

V (potential energy): lower energy by localizing electrons near ions

# Hybridization



# SP Hybridization

$$\begin{aligned} |sp_a\rangle &= C_1|s\rangle + C_2|p_x\rangle \\ |sp_b\rangle &= C_3|s\rangle + C_4|p_x\rangle \end{aligned}$$

Orthonormality:

$$\langle sp_i | sp_j \rangle = \delta_{ij}$$



$$C_1^2 + C_2^2 = 1$$

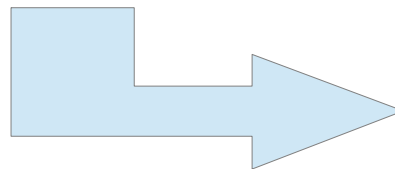
$$C_3^2 + C_4^2 = 1$$

$$C_1 C_3 + C_2 C_4 = 0$$



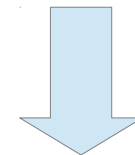
$$C_4 = \pm C_1$$

$$C_3 = \mp C_2 = \mp \sqrt{1 - C_1^2}$$



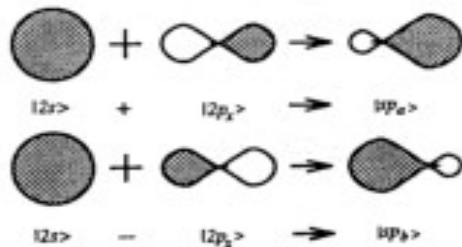
$$\begin{aligned} E_a &= C_1^2 E_s + C_2^2 E_p \\ &= C_1^2 \underbrace{(E_s - E_p)}_{<0} + E_p \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_b &= C_3^2 E_s + C_4^2 E_p \\ &= E_s + C_1^2 (E_p - E_s) \\ &= E_a + (1 - 2C_1^2)(E_s - E_p) \end{aligned}$$



$$|sp_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle + |p_x\rangle)$$

$$|sp_b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle - |p_x\rangle)$$



# ORBITALES & LEURS HYBRIDATIONS

Structure électronique d'un atome de carbone =  $1s^2 2s^2 2p^2$

coeur =  $1s^2$

4 électrons de valence =  $2s^2 2p^2$

## Hybridation sp:

acétylène: HCCH

liaison triple: 1 lien  $\sigma$  + 2 liens  $\pi$

1 lien  $\sigma$  = orbitale moléculaire  $sp + sp$

$$|sp_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s\rangle + |2p_x\rangle)$$

2 liens  $\pi$  = orbitales moléculaires  $2p_y, 2p_z$

$sp$  = hybridation  $2s + 2p_x$

$$|sp_b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s\rangle - |2p_x\rangle)$$

## Hybridation $sp^2$ :

polyacétylène:  $(HCCH)_n$

liaison double: 1 lien  $\sigma$  + 1 lien  $\pi$

1 lien  $\sigma$  = orbitale moléculaire  $sp^2 + sp^2$

$$|sp_a^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|2p_x\rangle$$

1 lien  $\pi$  = orbitale moléculaire  $2p_z$

$sp^2$  = hybridation  $2s + 2p_x + 2p_y$

$$|sp_{b,c}^2\rangle = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle \pm \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|2p_y\rangle$$

## Hybridation $sp^3$ :

méthane:  $CH_4$

liaison simple: 1 lien  $\sigma$

1 lien  $\sigma$  = orbitale moléculaire  $sp^3 + sp^3$

$$|sp_a^3\rangle = \frac{1}{2}(|2s\rangle \pm |2p_x\rangle \pm |2p_y\rangle \pm |2p_z\rangle)$$

$sp^3$  = hybridation  $2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z$

# Carbon Structures

- Introduction
  - Histoire
  - Carbone
  - Hybridization
- Tight-binding calculations
  - Principe
  - Example: trans
  - Graphene  $\pi$ -liens
  - Graphene  $\sigma$ -liens
- Structure de carbone nanotubes
- Structure Electronique
- Synthesis
- Transport
- Multi-walled nanotubes

# Tight-binding method

1. Théorème de Bloch: Donné d'un potentiel qui est périodique sur un réseau de Bravais,  $U(\mathbf{r}+\mathbf{R})=U(\mathbf{r})$ , la solution de l'équation Schrodinger d'un électron est

$$\psi(\mathbf{r}) \text{ avec } \psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \forall \mathbf{R} \text{ dans le reseau.}$$

Preuve: Soit  $T_{\mathbf{R}}$  être l'opérateur de translation. Puis,

$$T_{\mathbf{R}} H \psi = H(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = H(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = H(\mathbf{r}) T_{\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) \rightarrow [H, T_{\mathbf{R}}] = 0$$

Et c'est evident que 
$$T_{\mathbf{R}_1} T_{\mathbf{R}_2} = T_{\mathbf{R}_2} T_{\mathbf{R}_1} = T_{\mathbf{R}_1+\mathbf{R}_2} (*)$$

Alors, il ya vecteurs propres simultanés:

$$\begin{aligned} H \psi &= E \psi \\ T_{\mathbf{R}} \psi &= c(\mathbf{R}) \psi \end{aligned}$$

Puis, (\*) implique que  $c(\mathbf{R}_1)c(\mathbf{R}_2)=c(\mathbf{R}_1+\mathbf{R}_2)$

$$\begin{aligned} c(\mathbf{R}_n) &= c(n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) = c(\mathbf{a}_1)^{n_1} c(\mathbf{a}_2)^{n_2} c(\mathbf{a}_3)^{n_3} = e^{2\pi i (n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3)}, \quad x_j = \frac{\ln c(\mathbf{a}_j)}{2\pi i} \\ &= e^{i(x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3) \cdot \mathbf{R}_n}, \quad \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \end{aligned}$$

Conditions à la limite periodique

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) &= \psi(\mathbf{r}), \quad i=1,2,3 \\ \rightarrow x_i &= \frac{m_i}{N_i}, \quad m_i \text{ nombre entier } \leq N_i \end{aligned}$$

# Tight-binding method

## 2. Tight-binding fonctions de base

$$\Phi_{jk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n \in B} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \text{ où } \phi_j \text{ sont les fonctions atomique est } \mathbf{k} \in \tilde{B}$$

Vérification:

$$\begin{aligned} \Phi_{jk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n \in B} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi_j(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_l \in B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l + \mathbf{R}_m)} \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \\ &= \Phi_{jk}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \end{aligned}$$

## 3. Tight-binding fonction d'onde

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{j=1}^n C_j(\mathbf{k}) \Phi_{jk}(\mathbf{r})$$

## 4. Tight-binding éléments de matrice

$$\begin{aligned} H_{jj'}(\mathbf{k}) &= \langle \Phi_{jk} | H | \Phi_{j'k} \rangle && \text{transfer integral matrix} \\ S_{jj'}(\mathbf{k}) &= \langle \Phi_{jk} | \Phi_{j'k} \rangle && \text{overlap integral matrix} \end{aligned}$$

# Principe de variation pour l'équation de Schrodinger.

La fonctionnelle

$$E[\psi] \equiv \frac{\int d\mathbf{r} \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \psi(\mathbf{r}))^2 + V(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2}{\int d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2}$$

est minimisé pour tous fonction d'onde qui satisfie l'équation de Schrodinger.

Preuve: Définir

$$F[\psi, \phi] = \int d\mathbf{r} \left( \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \psi(\mathbf{r})) \cdot (\nabla \phi^*(\mathbf{r})) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \phi^*(\mathbf{r}) \right)$$

$$(\psi, \phi) = \int d\mathbf{r} (\psi(\mathbf{r}) \phi^*(\mathbf{r}))$$

Soit  $H\psi = E\psi$  il s'ensuit que

D'après Ashcroft et Mermin,  
"Solid State Physics", HRW, 1976

$$F[\psi + \delta\psi, \psi + \delta\psi] = E((\psi, \psi) + (\psi, \delta\psi) + (\delta\psi, \psi)) + O(\delta\psi)^2$$

$$(\psi + \delta\psi, \psi + \delta\psi) = (\psi, \psi) + (\psi, \delta\psi) + (\delta\psi, \psi) + O(\delta\psi)^2$$

$$E[\psi + \delta\psi] \equiv \frac{F[\psi + \delta\psi, \psi + \delta\psi]}{(\psi + \delta\psi, \psi + \delta\psi)} = E + O(\delta\psi)^2$$



# Tight-binding method

## 5. Tight-binding energies

Parce-que le calcul “tight-binding” est faite avec un ensemble restreint de fonctions de base, il s'agit d'un ansatz et non un calcul complet. Alors, on emploi le principe de variation:

$$E_0(\mathbf{k}) \leq E_{TB}(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_{\mathbf{k}} | H | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle}{\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle} = \frac{\sum_{j,j'} \bar{C}_j H_{jj'}(\mathbf{k}) C_{j'}}{\sum_{j,j'} \bar{C}_j S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{j'}}$$

Minimizer:

$$\frac{\partial E_{TB}(\mathbf{k})}{\partial \bar{C}_j} = 0 = \frac{\sum_{j'} H_{jj'}(\mathbf{k}) C_{j'}}{\sum_{j,j'} \bar{C}_j S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{j'}} - \frac{\sum_{j,j'} \bar{C}_j H_{jj'}(\mathbf{k}) C_{j'}}{\sum_{j,j'} \bar{C}_j S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{j'}} \frac{\sum_{j'} S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{j'}}{\sum_{j,j'} \bar{C}_j S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{j'}}$$

$$\rightarrow \sum_{j'} H_{jj'}(\mathbf{k}) C_{j'} = \lambda(\mathbf{k}) \sum_{j'} S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{j'}$$

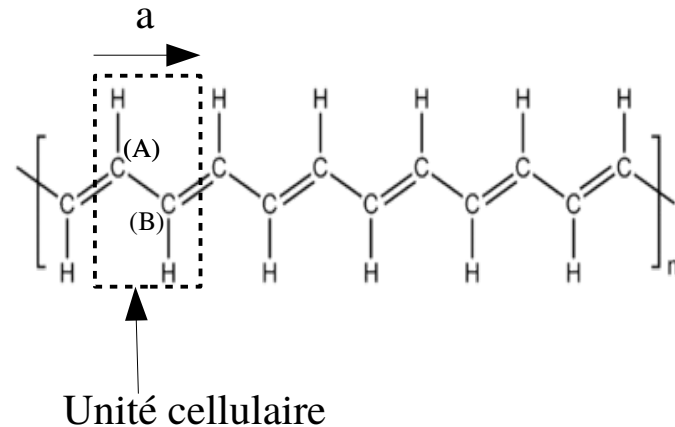
$$C_j \neq 0 \rightarrow \det(H(\mathbf{k}) - \lambda(\mathbf{k}) S(\mathbf{k})) = 0$$

# Tight-binding method

Example: *trans*-polyacétylène

Vecteur de reseau:  $\mathbf{a} = a \hat{x}$

Vecteur de reseau reciproque:  $\mathbf{b} = \frac{2\pi}{a} \hat{x}$



$sp^2$  hybridization  $\rightarrow$   $\sigma$ -liens dans le plan,  $\pi$ -lien (p-p) dehors le plan

On cherche les niveau pour les  $\pi$ -electrons.

$$\Phi_A(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n \in B} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^N e^{ikna} \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - na \hat{x})$$

$$\Phi_B(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n \in B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_B)} \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_B) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^N e^{ikna + ikR_x} \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B - na \hat{x})$$

$$\begin{aligned} H_{AA}(\mathbf{k}) &= \langle \Phi_{Ak} | H | \Phi_{Ak} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n,m=0}^N e^{ik(n-m)a} \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - ma \hat{x}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - na \hat{x}) \rangle \\ &= \langle \phi_{p_z}(\mathbf{r}) | H | \phi_{p_z}(\mathbf{r}) \rangle + \underbrace{\frac{1}{N} \sum_{n \neq m}^N e^{ik(n-m)a} \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - ma \hat{x}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - na \hat{x}) \rangle}_{\text{faible}} \end{aligned}$$

$\approx \epsilon_{2p}$

# Tight-binding method

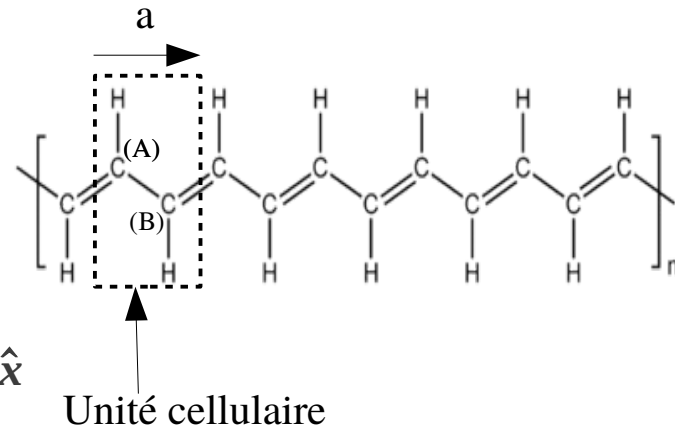
Example: *trans*-polyacétylène

Vecteur de reseau:

$$\mathbf{a} = a \hat{x}$$

Vecteur de reseau reciproque:

$$\mathbf{b} = \frac{2\pi}{a} \hat{x}$$



$sp^2$  hybridization  $\rightarrow$   $\sigma$ -liens dans le plan,  $\pi$ -lien (p-p) dehors le plan

On cherche les niveau pour les  $\pi$ -electrons.

$$\Phi_A(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n \in B} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^N e^{ikna} \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - na \hat{x})$$

$$\Phi_B(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n \in B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_B)} \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_B) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^N e^{ikna + ikR_x} \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B - na \hat{x})$$

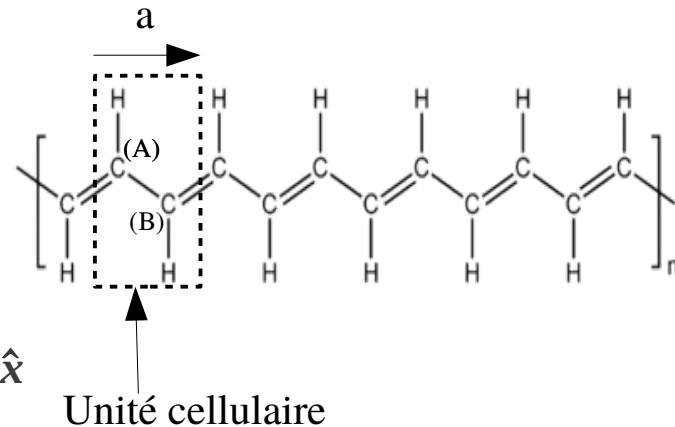
$$\mathbf{k} = 2\pi \frac{p_i}{N} \frac{1}{a}, \quad 0 \leq p_i < N \quad \longrightarrow \quad 0 \leq k \leq 2\pi/a$$

# Tight-binding method

Example: *trans*-polyacétylène

Vecteur de reseau:  $\mathbf{a} = a \hat{x}$

Vecteur de reseau reciproque:  $\mathbf{b} = \frac{2\pi}{a} \hat{x}$



$$\begin{aligned}
 H_{AB}(\mathbf{k} \hat{x}) &= \langle \Phi_{Ak} | H | \Phi_{Bk} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n,m=0}^N e^{ik(n-m) + ik R_x} \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - m\mathbf{a} \hat{x}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B - n\mathbf{a} \hat{x}) \rangle \\
 &= e^{ik R_x} \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle + e^{ik(R_x - a)} \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B + \mathbf{a}) \rangle \\
 &\quad + \underbrace{\frac{1}{N} \sum_{m=0; n \neq 0, -1}^N e^{ik R_x + ik(n-m)} \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - m\mathbf{a} \hat{x}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B - n\mathbf{a} \hat{x}) \rangle}_{\text{faible}} \\
 &\approx 2t \cos(ka/2), \quad t \equiv \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{a}/2) \rangle
 \end{aligned}$$

if  $R_x = a/2$

# Tight-binding method

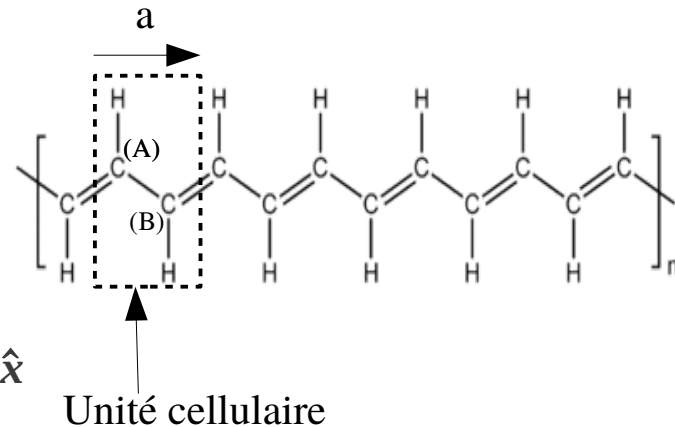
Example: *trans*-polyacétylène

Vecteur de reseau:

$$\mathbf{a} = a \hat{x}$$

Vecteur de reseau reciproque:

$$\mathbf{b} = \frac{2\pi}{a} \hat{x}$$



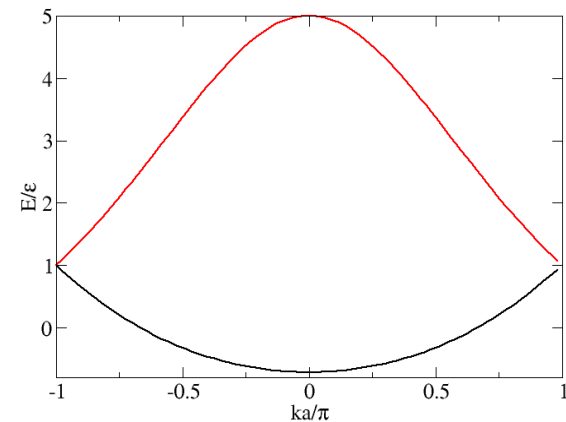
Alors:

$$H_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & 2t \cos(ka/2) \\ 2t \cos(ka/2) & \epsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad S_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 2s \cos(ka/2) \\ 2s \cos(ka/2) & 1 \end{pmatrix}$$

$$0 = \det \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} - E & 2(t - sE) \cos(ka/2) \\ 2(t - sE) \cos(ka/2) & \epsilon_{2p} - E \end{pmatrix}$$

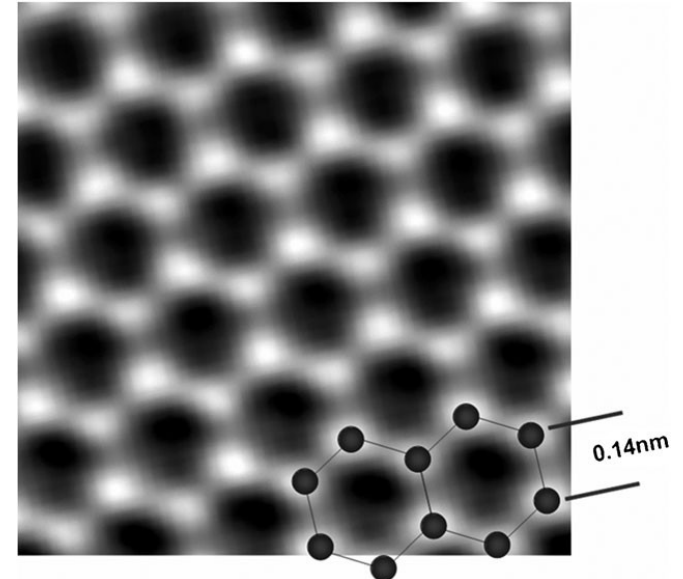
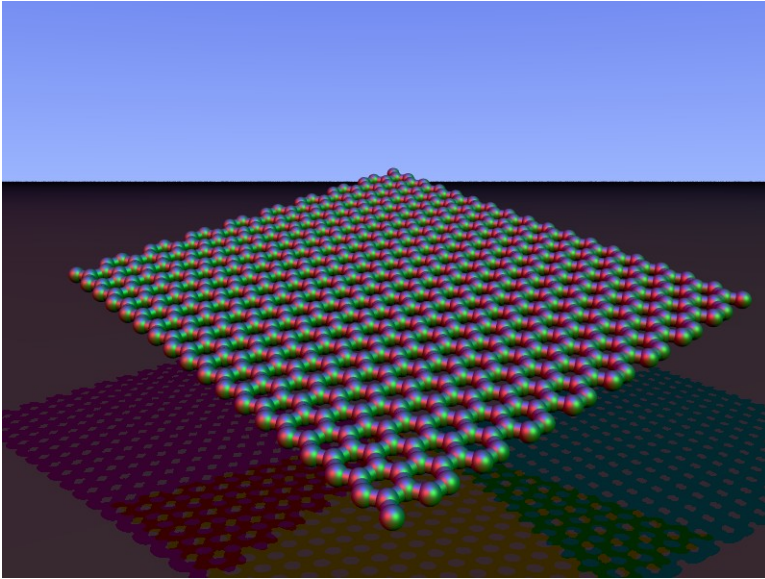
$$= (\epsilon_{2p} - E)^2 - 4(t - sE)^2 \cos^2(ka/2)$$

$$E_{\pm}(k) = \frac{\epsilon_{2p} \pm 2t \cos(ka/2)}{1 \pm 2s \cos(ka/2)}, \quad -\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$$



# Graphene 1

graphène = un seul feuillet de graphite



Structure électronique d'un atome de carbone =  $1s^2 2s^2 2p^2$

coeur =  $1s^2$

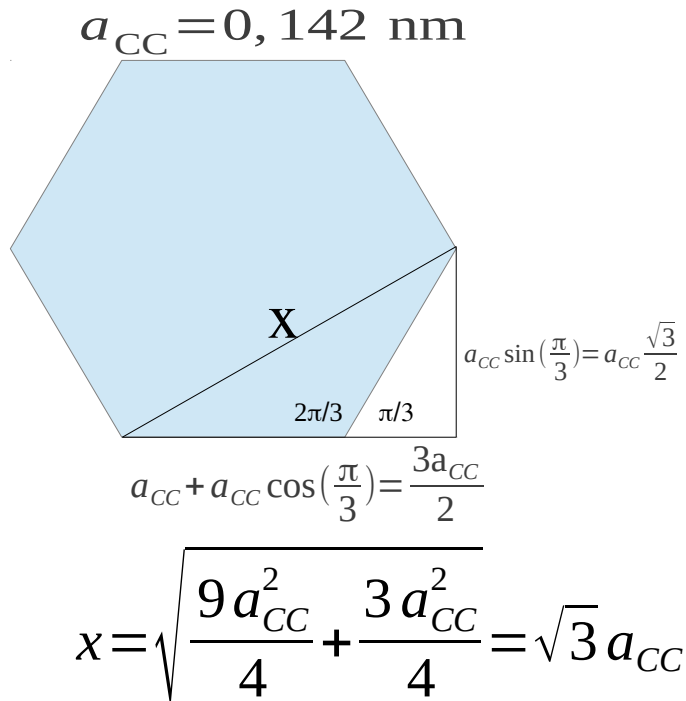
4 électrons de valence =  $2s^2 2p^2$

Chaque atome de carbone offre 3 orbitales atomiques  $sp^2$  et une orbitale  $2p_z$

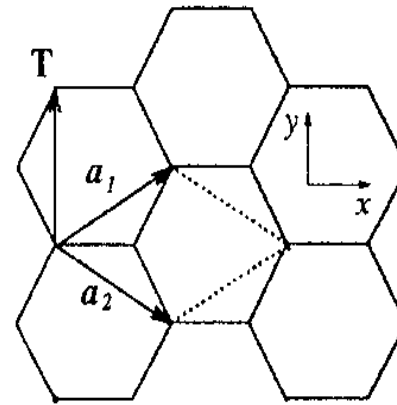
Les orbitales atomiques  $sp^2$  forment les liens  $\sigma$

Les orbitales atomiques  $2p_z$  forment les liens  $\pi$

# Graphene 2



réseau

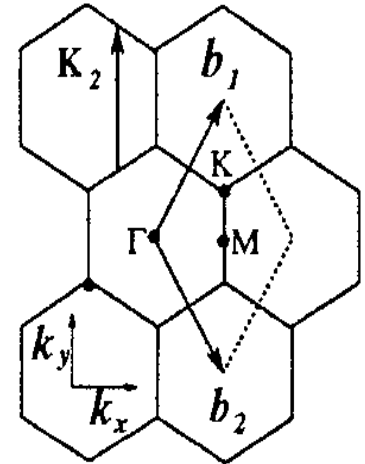


$$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, +\frac{a}{2} \right)$$

$$\mathbf{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right)$$

zone de Brillouin

$$x_i b_i, \quad 0 \leq x_i < 1$$



$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, +\frac{2\pi}{a} \right)$$

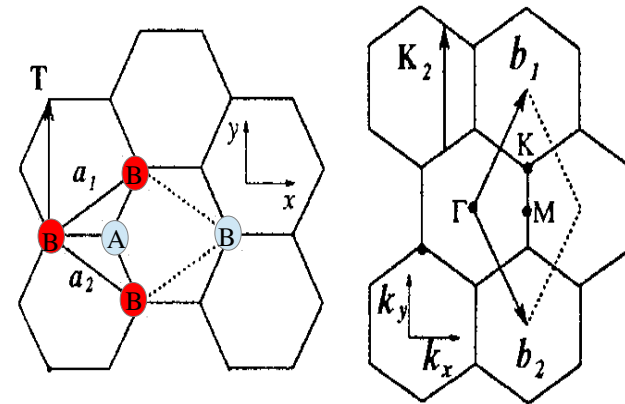
$$\mathbf{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right)$$

$$a = \|\mathbf{a}_1\| = \|\mathbf{a}_2\| = a_{CC} \sqrt{3} = 0,246 \text{ nm}$$

# Graphene Tight-binding : $\pi$ -bands

réseau

zone de Brillouin



$$a_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, +\frac{a}{2} \right)$$

$$a_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right)$$

$$b_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, +\frac{2\pi}{a} \right)$$

$$b_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right)$$

$$H_{AA} = H_{BB} = \epsilon_{2p}$$

$$H_{AB} = t(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_3})$$

$$\equiv t f(\mathbf{k})$$

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

$$S_{AB} = s f(\mathbf{k})$$

$$E_{\pi\pi} = \frac{\epsilon_{2p} \pm t w(\mathbf{k})}{1 \pm s w(\mathbf{k})}$$

$$w(\mathbf{k}) = \sqrt{[f(\mathbf{k})]^2} = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}$$

$s=0 \Leftrightarrow$  "Slater-Koster approximation"

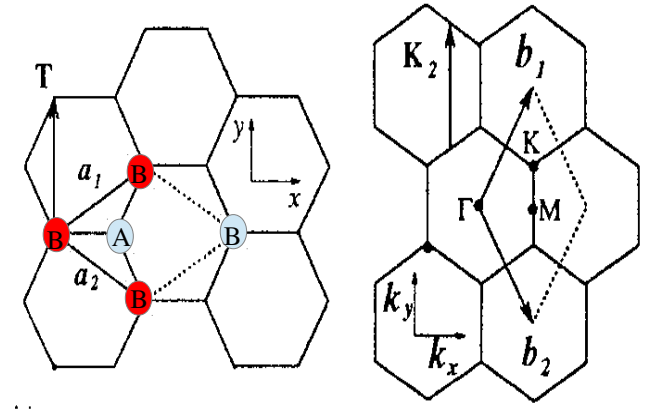
R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus,  
*Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998)



# Graphene Tight-binding : $\sigma$ -bands

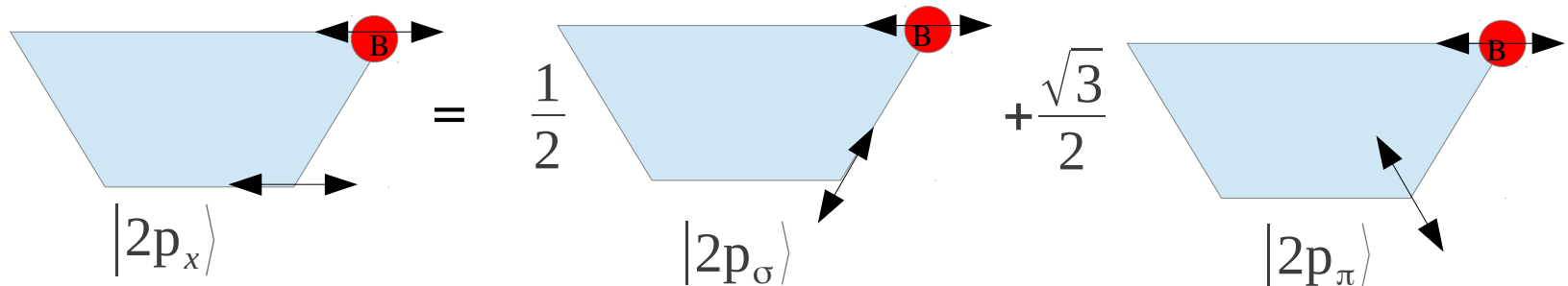
Basis:  $(2s^A, 2p_x^A, 2p_y^A, 2s^B, 2p_x^B, 2p_y^B)$

$$H_{AA} = \begin{pmatrix} \epsilon_{2s} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{2p} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}, \quad S_{AA} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



Alors,  $|2p_x\rangle = \cos\left(\frac{\pi}{3}\right)|2p_\sigma\rangle + \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right)|2p_\pi\rangle = \frac{1}{2}|2p_\sigma\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|2p_\pi\rangle$

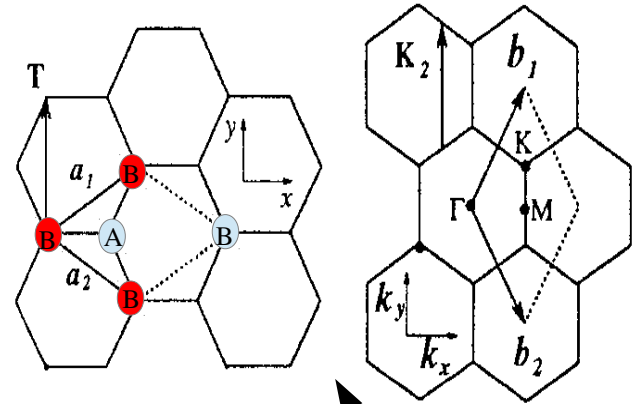
Car l'état de  $l = 1$  se transforme comme un vecteur sous rotations.



# Graphene Tight-binding : $\sigma$ -bands

Basis:  $(2s^A, 2p_x^A, 2p_y^A, 2s^B, 2p_x^B, 2p_y^B)$

$$|2p_x\rangle = \frac{1}{2}|2p_\sigma\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|2p_\pi\rangle$$

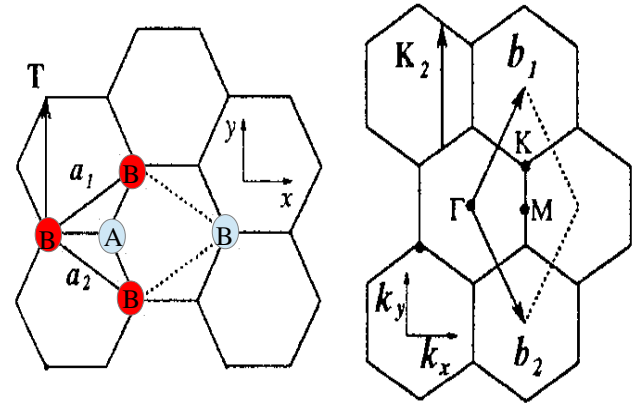
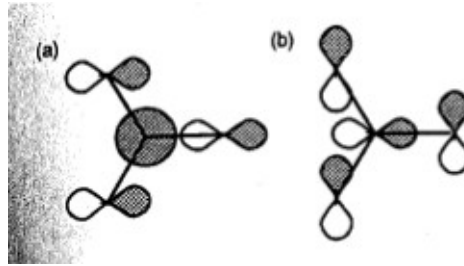
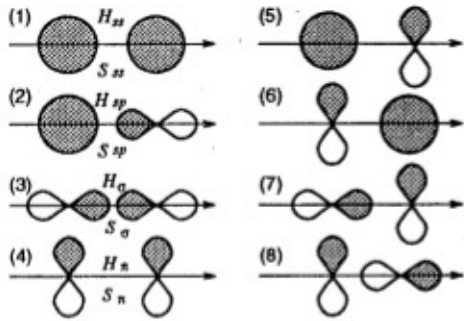


$$\begin{aligned} \langle 2p_x^B | H | 2p_x^A \rangle &= \left( \frac{1}{2} \right)^2 \langle 2p_\sigma^B | H | 2p_\sigma^A \rangle + \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 \langle 2p_\pi^B | H | 2p_\pi^A \rangle \\ &+ \left( \frac{1}{2} \right) \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \langle 2p_\pi^B | H | 2p_\sigma^A \rangle + \left( \frac{1}{2} \right) \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \langle 2p_\sigma^B | H | 2p_\pi^A \rangle \end{aligned}$$

$$= \left( \frac{1}{4} H_{\sigma\sigma} + \frac{3}{4} H_{\pi\pi} \right) e^{i(k_x R_x + k_y R_y)} = \left( \frac{1}{4} H_{\sigma\sigma} + \frac{3}{4} H_{\pi\pi} \right) e^{i \left( \frac{k_x a}{2\sqrt{3}} + \frac{k_y a}{2} \right)}, \quad H_{\sigma\pi} = 0$$

# Graphene Tight-binding : $\sigma$ -bands

Basis:  $(2s^A, 2p_x^A, 2p_y^A, 2s^B, 2p_x^B, 2p_y^B)$

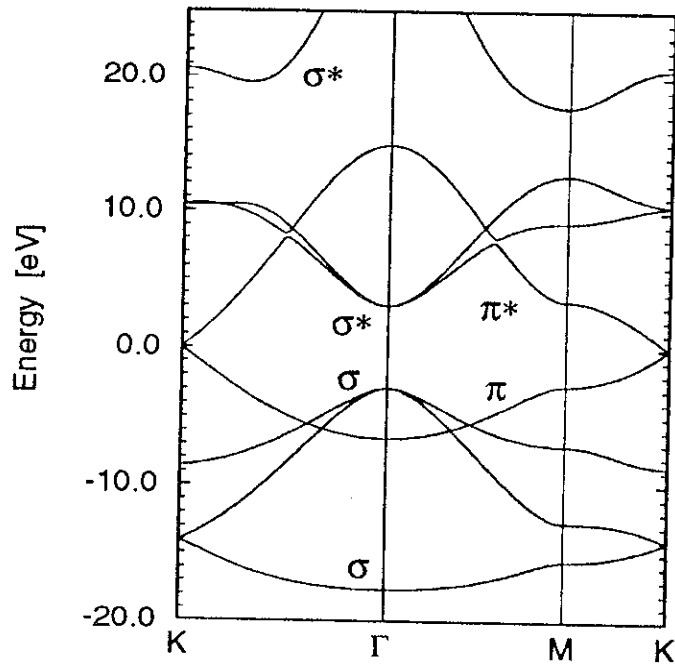


R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998)

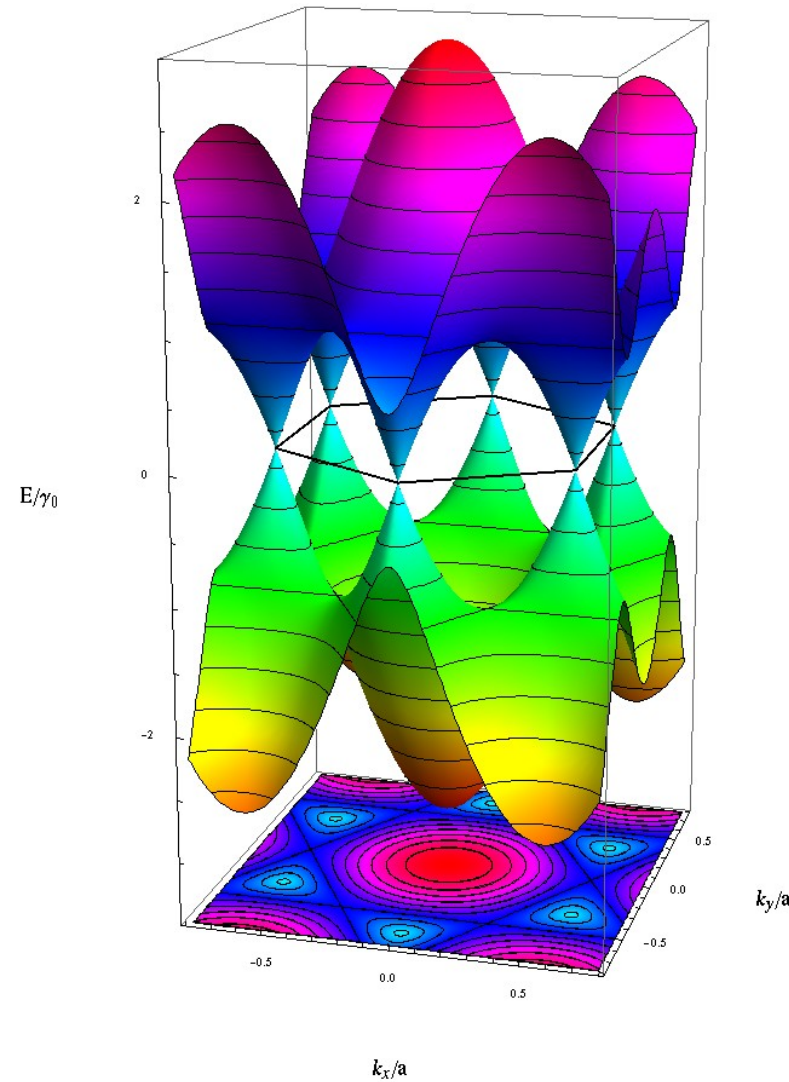
$$\langle 2s^B | H | 2p_x^A \rangle = H_{sp} \left( -e^{ik_x a / \sqrt{3}} + e^{ik_x a / (2\sqrt{3})} \right)$$

$$\langle 2p_x^B | H | 2p_y^A \rangle = \frac{i\sqrt{3}}{2} (H_{\sigma\sigma} + H_{\pi\pi}) e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \sin \frac{k_y a}{2}$$

# Graphene



component	H (eV)	S
ss	-6.7969	0.212
sp	-5.580	0.102
$\sigma\sigma$	-5.037	0.146
$\pi\pi$	-3.033	0.129
$\epsilon_s - \epsilon_p$	-8.868	



R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus,  
*Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998)

# Carbon Structures

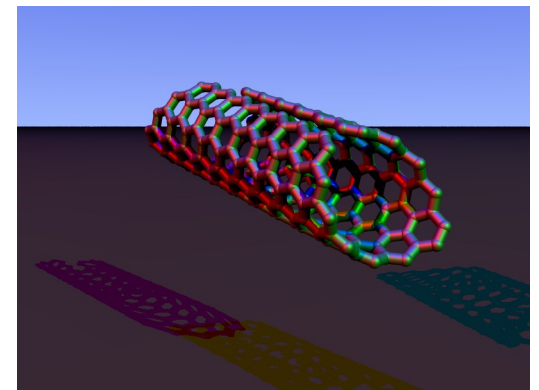
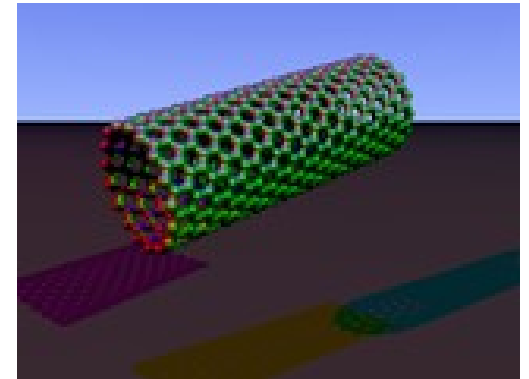
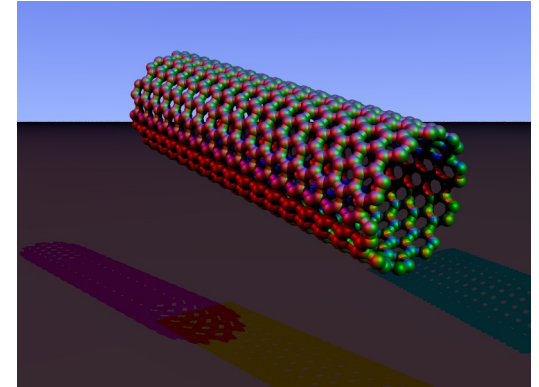
- Introduction
  - Histoire
  - Carbone
  - Hybridization
- Tight-binding calculations
  - Principe
  - Example: trans
  - Graphene  $\pi$ -liens
  - Graphene  $\sigma$ -liens
- Structure de carbone nanotubes
- Structure Electronique
- Synthesis
- Transport
- Multi-walled nanotubes

# Nanotube structure

Rayon: 0.7-10 nm (pour la plupart < 2nm)

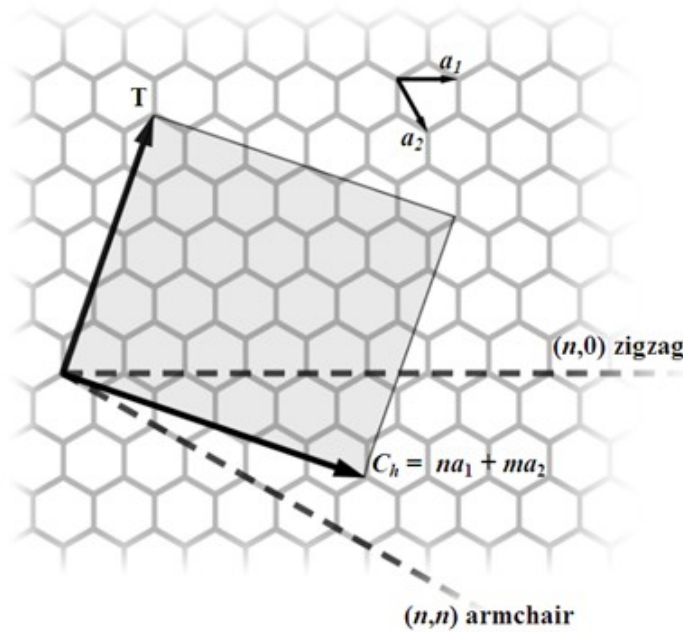
Longueur: 1-100  $\mu\text{m}$

Chapeau (“cap”): fullerene avec  
6 pentagons + plusieurs hexagon



Antonio Ferreira Ávila\*; Guilherme Silveira Rachid Lacerda,  
“Molecular mechanics applied to single-walled carbon nanotubes”,  
Mat. Res. vol.11 no.3 São Carlos July/Sept. 2008

# Nanotube structure



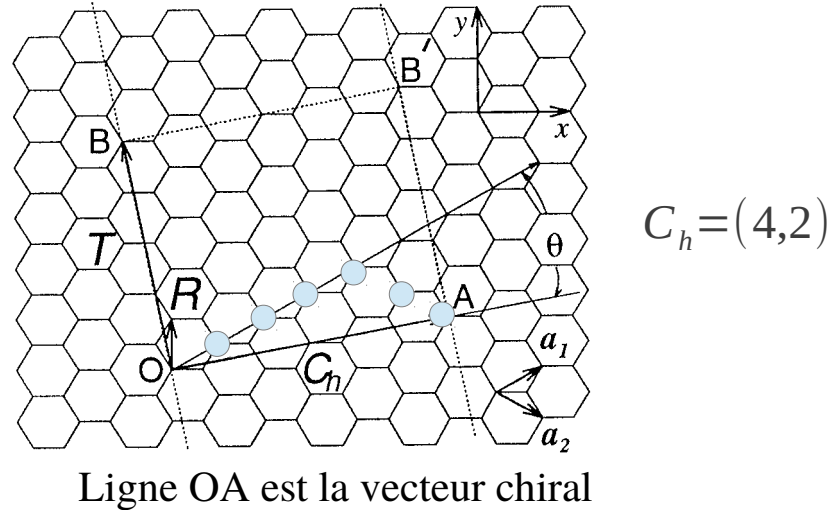
Antonio Ferreira Ávila\*; Guilherme Silveira Rachid Lacerda,  
“Molecular mechanics applied to single-walled carbon nanotubes”,  
Mat. Res. vol.11 no.3 São Carlos July/Sept. 2008

Division fondamentale:

- “achiral” : possédant une symétrie miroir (seulement la “zigzag” et la “armchair”)
- “chiral” : pas de symétrie miroir

# Nanotube structure : vecteur chiral

Les points O,A et B,B' sont identifiés



Vecteur chiral:  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \Leftrightarrow (n, m), \quad 0 \leq |m| \leq n$

N.B.:  $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2 = a^2, \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = \frac{a^2}{2} \quad a = 0.144 \text{ nm} \times \sqrt{3} = 0.249 \text{ nm}$

Diamètre:  $d_t = L/\pi = \|\mathbf{C}_h\|/\pi = \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \times 0.079 \text{ nm}$

Angle chiral:  $\cos \theta \equiv \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{\|\mathbf{C}_h\| \|\mathbf{a}_1\|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$



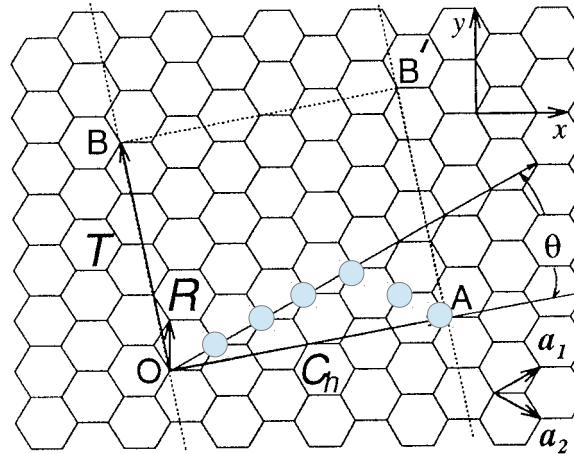
# Nanotube structure : vecteur de translation

Les points O,A et B,B' sont identifiés

R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus,  
*Physical Properties of Carbon Nanotubes*  
(Imperial College Press, London, 1998)

$$C_h = (4, 2)$$

Ligne OB est la vecteur de translation



La vecteur de translation  
définit le unité cellulaire  
le long de la nanotube.

Vecteur de translation:  $T = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \Leftrightarrow (n, m)$

$$C_h \cdot T = 0 \Leftrightarrow t_1(2n+m) + t_2(n+2m) = 0 \Leftrightarrow t_1 = \frac{2m+n}{\gcd(2m+n, m+2n)}, \quad t_2 = -\frac{m+2n}{\gcd(2m+n, m+2n)}$$

Dans l'exemple:  $\gcd(8, 10) = 2 \Leftrightarrow t_1 = \frac{8}{2} = 4, \quad t_2 = -\frac{10}{2} = -5$

Le nombre d'hexagônes par unite cellulaire est:  $N = \frac{2L^2}{a^2 \gcd(2m+n, m+2n)}$   
(exercice)

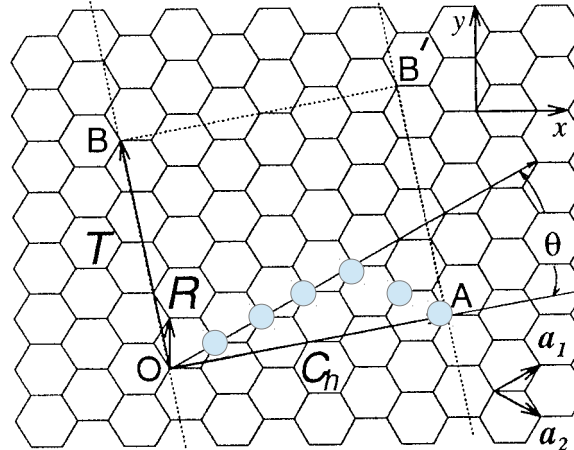
Le nombre d'atoms par unite cellulaire est:  $2N$

# Nanotube structure : vecteur de symétrie

Les points O,A et B,B' sont identifiés

R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus,  
*Physical Properties of Carbon Nanotubes*  
(Imperial College Press, London, 1998)

$$C_h = (4,2)$$



Les positions de tous les atomes dans la maille élémentaire peut être représenté en tant que  $n\mathbf{R}$  avec les bords periodique.

Ligne OR est la vecteur de symétrie.

R est la site d'atom avec la plus petite non-zero projection sur C.

$$\mathbf{R} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 \Leftrightarrow (p, q) \quad \mathbf{R} \cdot \frac{\mathbf{C}_h}{|\mathbf{C}_h|} = \frac{p(m + \frac{n}{2}) + q(\frac{m}{2} + n)}{\sqrt{m^2 + n^2 + mn}} = \frac{p(2m + n) + q(m + n2)}{2\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}$$

La valeur minimale possible pour le numérateur est

$$p(2m + n) + q(m + 2n) = \gcd(2m + n, 2n + m)$$

Aussi 
$$0 < \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{T}}{|\mathbf{T}|} < T \Leftrightarrow 0 < (p(t_1 + t_2/2) + q(t_2 + t_1/2)) < t_1^2 + t_2^2 + t_1 t_2$$

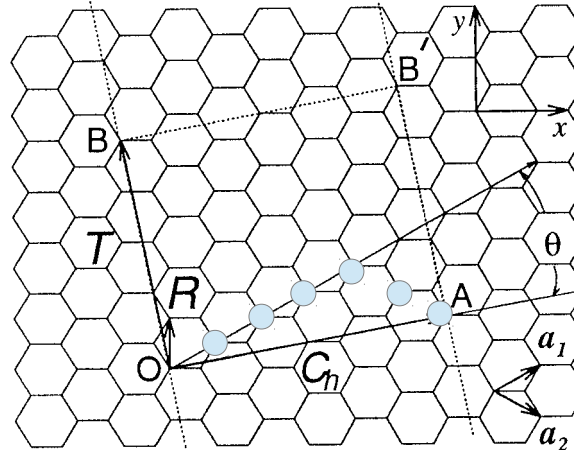
$$\Leftrightarrow 0 < mp - nq \leq N$$

# Nanotube structure : vecteur de symétrie

Les points O,A et B,B' sont identifiés

R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus,  
*Physical Properties of Carbon Nanotubes*  
 (Imperial College Press, London, 1998)

$$C_h = (4,2)$$



Ligne OR est la vecteur de symétrie.

R est la site d'atom avec la plus petite non-zero projection sur C.

$$\mathbf{R} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 \Leftrightarrow (p, q) \quad \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{C}_h}{|\mathbf{C}_h|} = \frac{|\mathbf{R} \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{T}|} = \frac{(t_1 q - t_2 p)(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{|\mathbf{T}|} \Rightarrow t_1 q - t_2 p = 1$$

Aussi

$$0 < \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{T}}{|\mathbf{T}|^2} = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{R}|}{|\mathbf{C}| |\mathbf{T}|} = \frac{mp - nq}{N} < 1$$

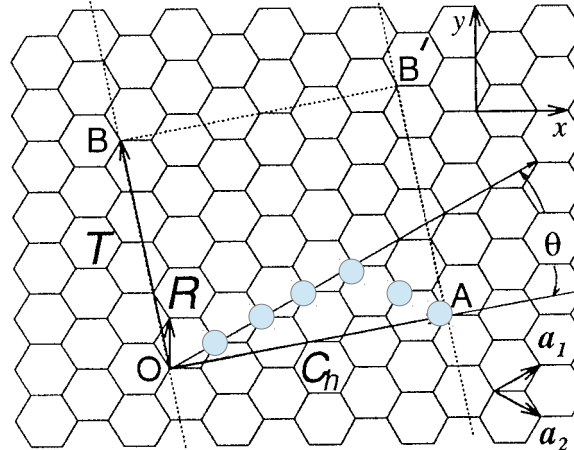
$$\Leftrightarrow 0 < mp - nq \leq N$$

# Nanotube structure : vecteur de symétrie

Les points O,A et B,B' sont identifiés

R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus,  
*Physical Properties of Carbon Nanotubes*  
(Imperial College Press, London, 1998)

$$C_h = (4,2)$$



Ligne OR est la vecteur de symétrie.

$$\mathbf{R} = p \mathbf{a}_1 + q \mathbf{a}_2 \Leftrightarrow (p, q)$$

$$t_1 q - t_2 p = 1$$

$$0 < mp - nq \leq N$$

Les positions de tous les atomes dans la maille  
élémentaire peut être représenté en tant que  $n\mathbf{R}$  avec les  
bords periodique car

$$N \mathbf{R} \cdot \frac{\mathbf{C}_h}{|\mathbf{C}_h|} = N \frac{|\mathbf{R} \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{T}|} = N \frac{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}{|\mathbf{T}|} = |\mathbf{C}_h|$$

# Structure

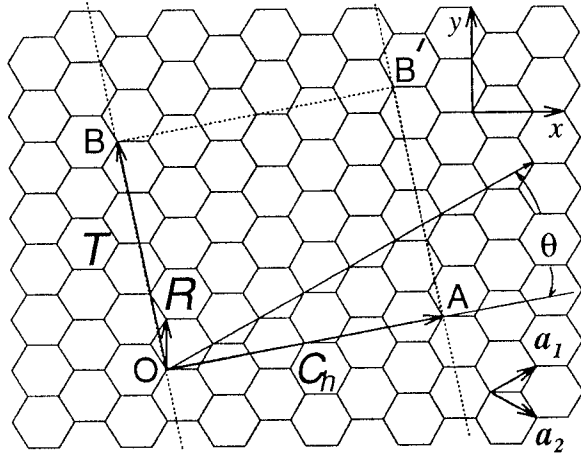
	<b>zigzag</b>	<b>armchair</b>	<b>chiral</b>
C	(n,0)	(n,n)	(n,m)
T	(1,-2)	(1,-1)	$(\frac{2m+n}{d_R}, -\frac{2n+m}{d_R})$
R	(1,-1)	(1,0)	
L/a	n	$\sqrt{3}n$	$\sqrt{m^2+n^2+nm}$
T	$\sqrt{3}$	1	$\sqrt{3}L/d_R$
N	2n	2n	$2L^2/(a^2 d_R)$

$$d_R = \gcd(2m+n, 2n+m)$$

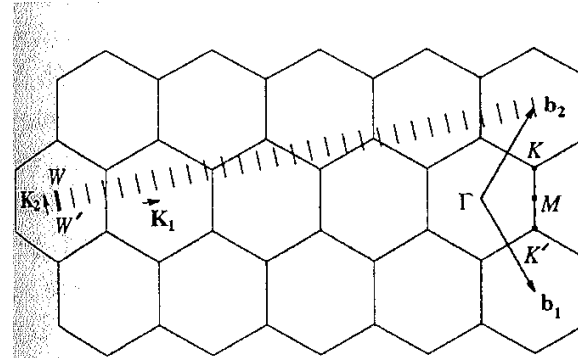
$$= \begin{cases} d & \text{if } n-m \text{ is not a multiple of } 3d \\ 3d & \text{if } n-m \text{ is a multiple of } 3d \end{cases}, \quad d = \gcd(n, m)$$

# Nanotube structure

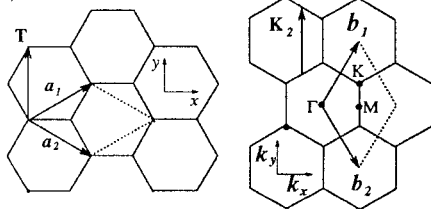
réseau



zone de Brillouin

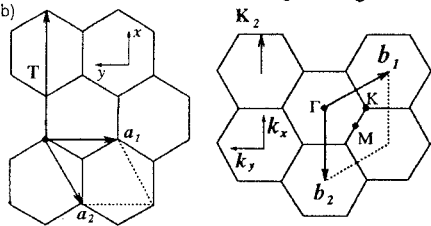


(a)

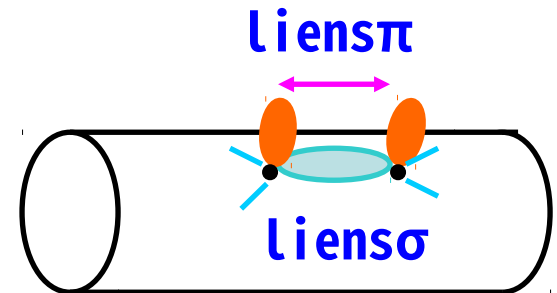


« armchair »  $(n,n)$

(b)



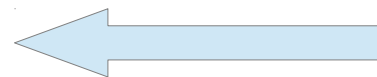
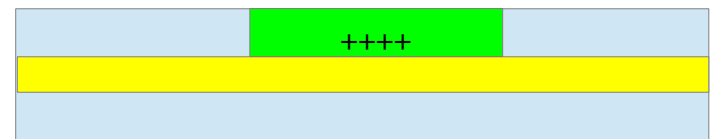
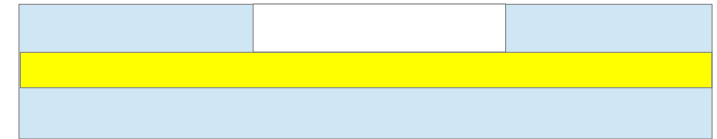
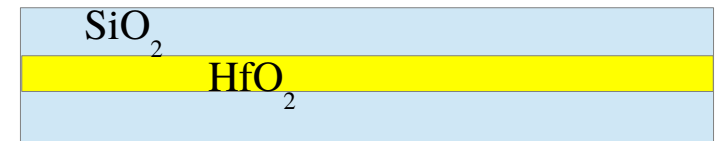
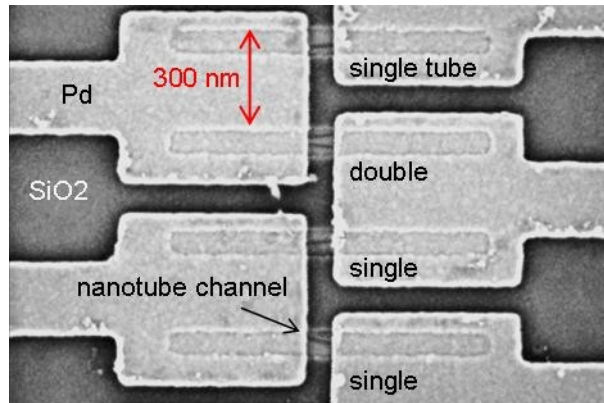
« zigzag »  $(n,0)$



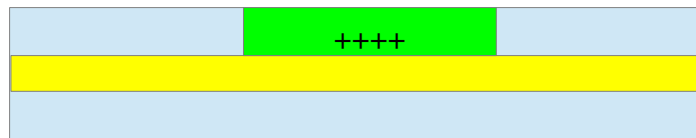
# Nanotubes de carbone

- Introduction
  - Histoire
  - Carbone
  - Hybridization
- Tight-binding calculations
  - Principe
  - Example: trans
  - Graphene  $\pi$ -liens
  - Graphene  $\sigma$ -liens
- Structure de carbone nanotubes
- Structure Electronique
- Synthesis
- Transport
- Multi-walled nanotubes

# Nanotubes



“High-density integration of carbon nanotubes via chemical self-assembly”,  
Hongsik Park, Ali Afzali, Shu-Jen Han, George S. Tulevski, Aaron D. Franklin, Jerry Tersoff,  
James B. Hannon & Wilfried Haensch, Nature Nanotechnology (Oct, 2012)





# Bandes d'énergie du nanotube : zone folding

L'idée: La géométrie de la CN est un sous-ensemble d'une feuille infinie de graphène avec des frontières périodiques. Par conséquent, les ondes vecteurs de la CN sont un sous-ensemble de ceux pour le graphène et les bandes de l'énergie sont:

$$E_{CN}(\mathbf{k}_{CN}) = E_{GR}(\mathbf{k}_{CN})$$

C'est ce qu'on appelle "pliage de bande" car ce n'est pas nécessaire que  $\mathbf{k}_{CN} \in \text{first Brillouin zone of Graphene}$ .

Donc, nous avons besoin de les vecteurs disponible pour le CN.

# Bandes d'énergie du nanotube

Théorème de Bloch  $\psi(\mathbf{r}) = \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j)$ ,  $\mathbf{R}_j$  dans le réseaux.

Bohr- von Karman conditions conditions à la limite

Graphene

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r} + N_l \mathbf{a}_l) &= e^{-i\mathbf{k} \cdot N_l \mathbf{a}_l} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = \psi(\mathbf{r}) \\ &\rightarrow \mathbf{k} \cdot N_l \mathbf{a}_l = 2n_l \pi, \quad n_l \in \mathbb{Z} \\ &\rightarrow \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_l = 2\pi \frac{n_l}{N_l}, \quad 0 \leq n_l \leq N_l\end{aligned}$$

Nanotube

Reseaux avec unité cellulaire  $(\mathbf{C}_h, \mathbf{T})$  est base de  $2N$  points.

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{C}_h = 2n_C \pi \quad \mathbf{K} \cdot N_T \mathbf{T} = 2n_T \pi$$

(si la tube est un tore de longueur  $N_T$ )

$$\mathbf{K} = n_C \mathbf{K}_1 + \frac{n_T}{N_T} \mathbf{K}_2, \quad 0 \leq n_T \leq N_T$$

$$\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{C}_h = 2\pi \quad \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{T} = 0$$

$$\mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{C}_h = 0 \quad \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{T} = 2\pi$$

$$n_c \in ???$$



# Bandes d'énergie du nanotube

## Graphene

Vecteurs de base du réseau

$$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right), \mathbf{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right)$$

Vecteurs de base du réseau réciproque

$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \mathbf{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right)$$

## Nanotube

Vecteurs de base du réseau

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2$$

Vecteurs de base du réseau réciproque

$$\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2 \quad \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 = 0 \\ \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 = 0 \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi$$

$$\mathbf{K}_1 = K_{11}\mathbf{b}_1 + K_{12}\mathbf{b}_2$$

$$K_{11}n + K_{12}m = 1 \quad K_{11}t_1 + K_{12}t_2 = 0$$

$$t_1 K_{11}n + t_1 K_{12}m = t_1$$

$$K_{12}(-t_2n + t_1m) = t_1$$

$$K_{12} = \frac{t_1}{-t_2n + t_1m} = \frac{t_1}{N}$$

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

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



# Bandes d'énergie du nanotube

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2) \quad |\mathbf{K}_1| = \frac{2\pi}{|\mathbf{C}_h|}$$

$$\mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2) \quad |\mathbf{K}_2| = \frac{2\pi}{|\mathbf{T}|}$$

$$\mathbf{K} = n_C \mathbf{K}_1 + \frac{n_T}{N_T} \mathbf{K}_2, \quad 0 \leq n_T \leq N_T$$

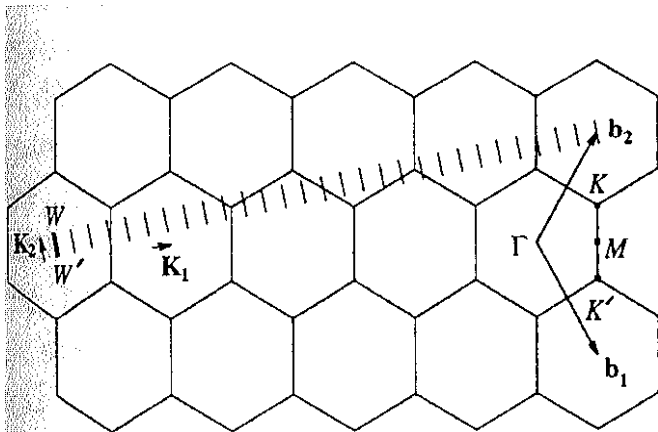
$$= n_C \mathbf{K}_1 + k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|}, \quad 0 \leq k \leq \frac{2\pi}{|\mathbf{T}|}, \text{ si } N_T \gg 1$$

$$n_C \mathbf{K}_1 = \left( -\frac{n_C t_2}{N} \mathbf{b}_1 + \frac{n_C t_1}{N} \mathbf{b}_2 \right)$$

$$\frac{n_C t_2}{N} = r \in \mathbb{Z} \text{ et } \frac{n_C t_1}{N} = s \in \mathbb{Z} \rightarrow n_C t_2 = rN, \quad n_C t_1 = sN$$

mais  $\gcd(t_1, t_2) = 1 \rightarrow N$  divise  $n_C$

$$\rightarrow 0 \leq n_C < N$$



$$\mathbf{C}_h = (4, 2), \quad \mathbf{T} = (4, -5), \quad N = 28$$

$$\mathbf{K}_1 = (5\mathbf{b}_1 + 4\mathbf{b}_2)/28$$

$$\mathbf{K}_2 = (4\mathbf{b}_1 - 2\mathbf{b}_2)/28$$

R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus,

*Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998)

# Bandes d'énergie du nanotube

vecteurs de base du réseau réciproque:

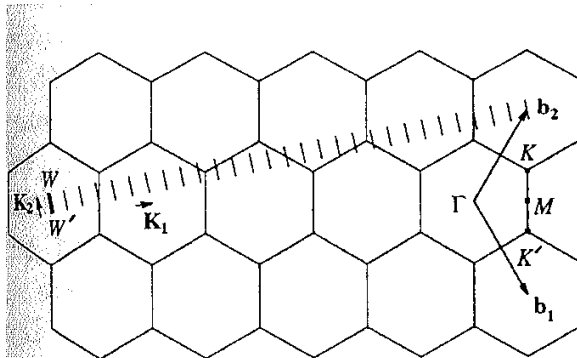
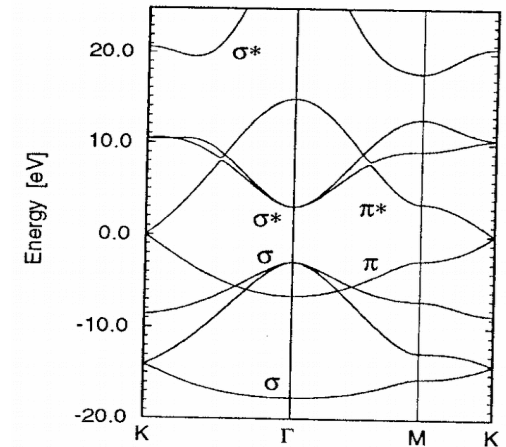
$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2)$$

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

Bandes d'énergie du nanotube à partir de la bande d'énergie du graphène:

$$E_{gr}(k) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}$$

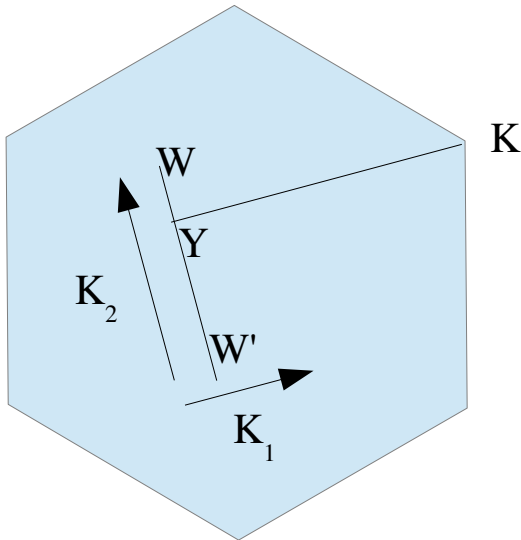
$$E = E_{gr}\left(n_C \mathbf{K}_1 + k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|}\right), \quad 0 \leq n_C < N, \quad -\frac{\pi}{|\mathbf{T}|} \leq k \leq \frac{\pi}{|\mathbf{T}|}$$



métallique si la point “K” est parmi

# Bandes d'energie du nanotube

vecteurs de base du réseau réciproque:  $\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2)$   
 $\mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2)$



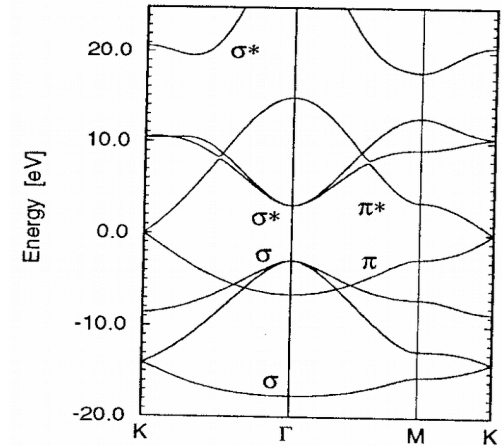
métallique si la point “K” est permis:

$$\bar{YK} = n \mathbf{K}_1, \quad n \in \mathbb{Z}$$

Mais: 
$$\bar{YK} = \frac{2n+m}{3} \mathbf{K}_1$$

Alors, métallique si  $\frac{2n+m}{3} \in \mathbb{Z} \Leftrightarrow \frac{n-m}{3} \in \mathbb{Z}$

Notez: “armchair” (n,n) toujours métallique.



# Nanotubes Semiconducteurs

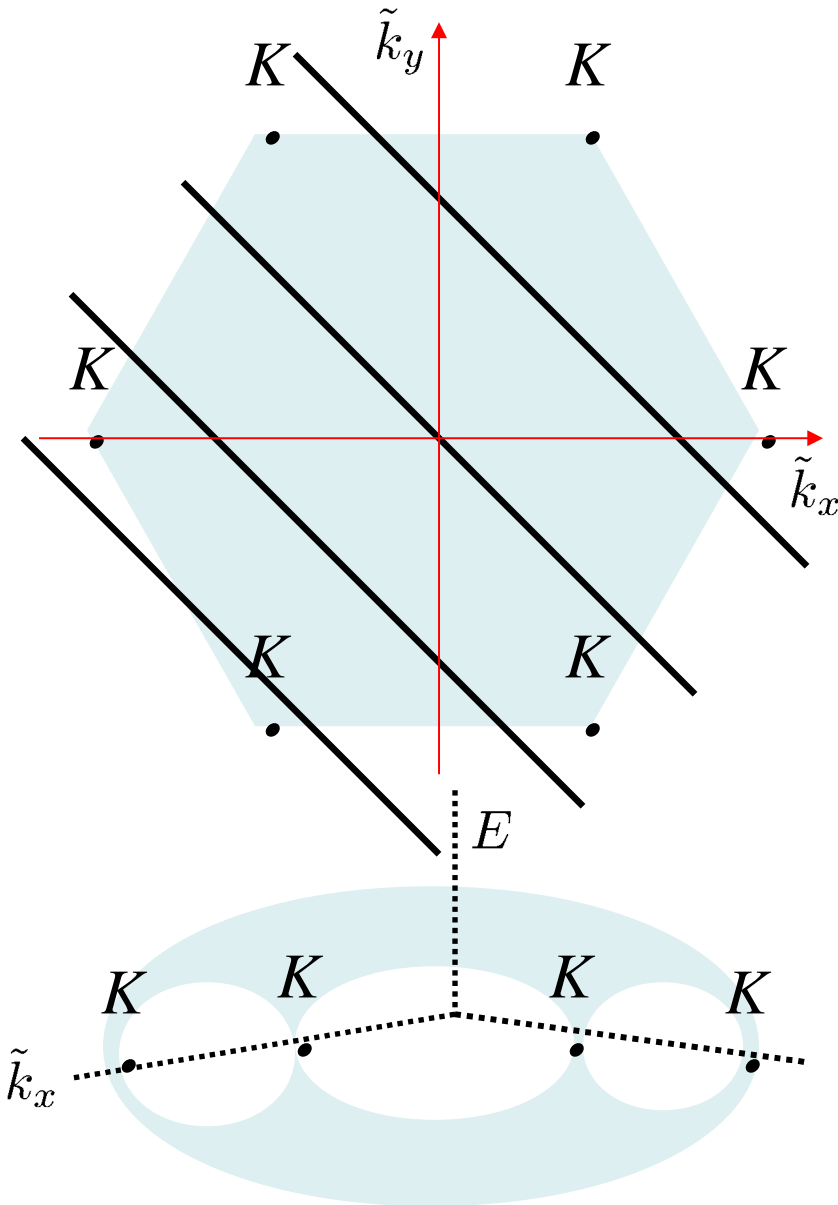
Bande d'énergie du graphène

Bandes d'énergie  
**semiconductrices** pour  
le nanotube

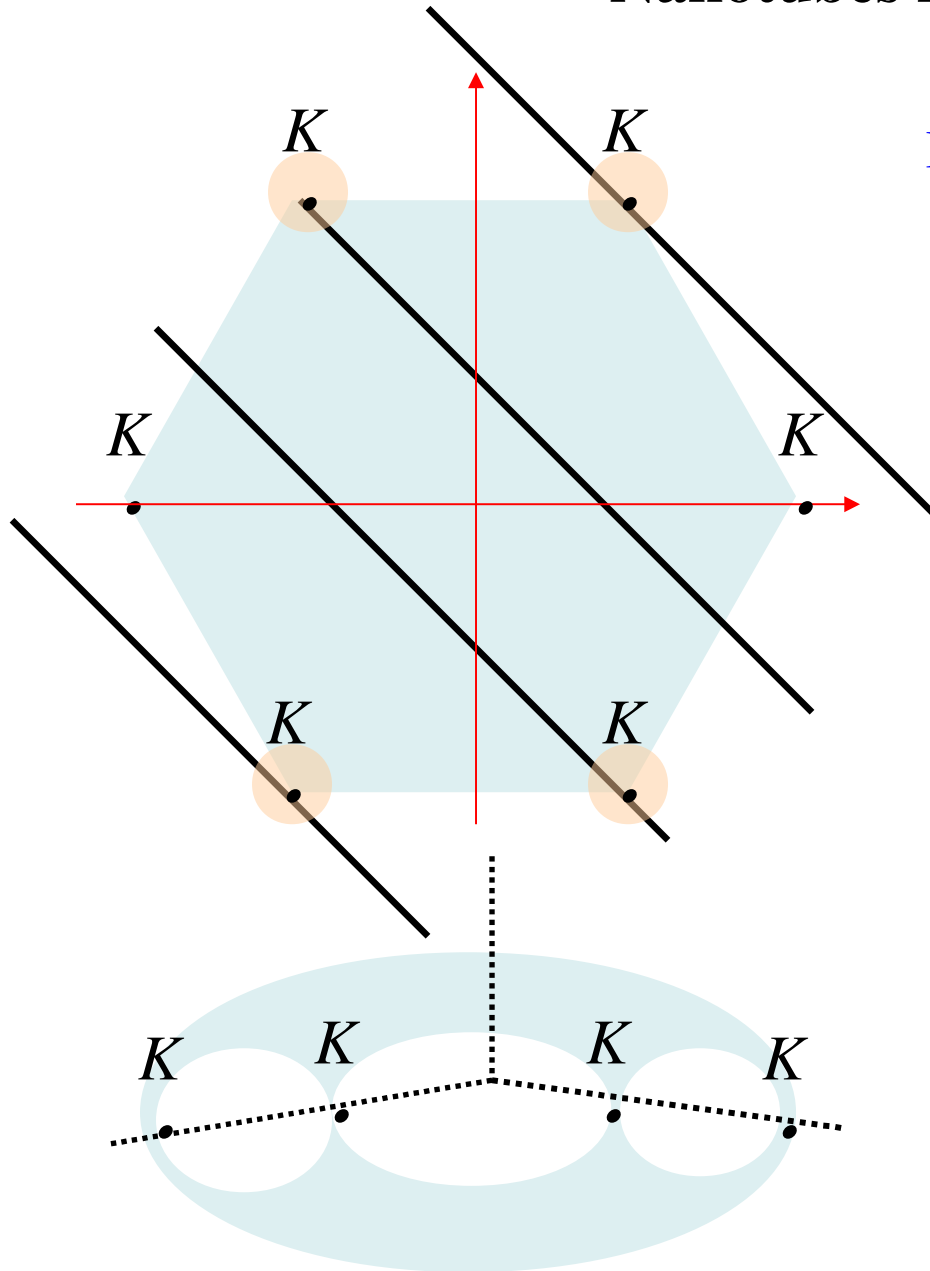


sections des conditions  
aux bords périodiques

← niveau de Fermi :  $E = 0$



# Nanotubes Métalliques



Bande d'énergie du graphène

Bandes d'énergie  
**métalliques** pour le  
nanotube

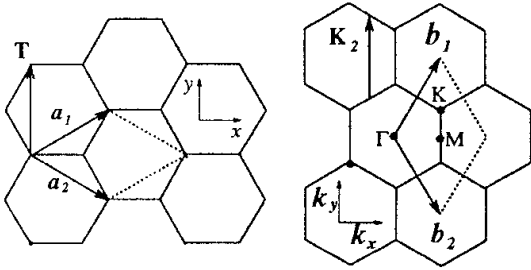


sections des conditions  
aux bords périodiques

← niveau de Fermi :  $E = 0$



## Nanotubes « Armchair » $(n,n)$



$$\mathbf{C}_h = n \mathbf{a}_1 + n \mathbf{a}_2 \equiv (n, n)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$$

$$N = 2n$$

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{2n} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}an}, 0 \right)$$

$$\mathbf{K}_2 = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) = \left( 0, \frac{2\pi}{a} \right)$$

$\pi$  bande d'énergie du graphène: 
$$E_{gr} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \left( \frac{\sqrt{3} k_x a}{2} \right) \cos \left( \frac{k_y a}{2} \right) + 4 \cos^2 \left( \frac{k_y a}{2} \right)}$$

$\pi$  bandes d'énergie du nanotube:

$$E_q(k) = E_{gr} \left( k_x = \frac{2\pi q}{\sqrt{3}an}, k_y = k \right), \quad q = 0, 1, \dots, 2n-1, \quad -\frac{\pi}{a} \leq k \leq +\frac{\pi}{a}$$

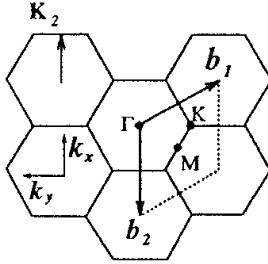
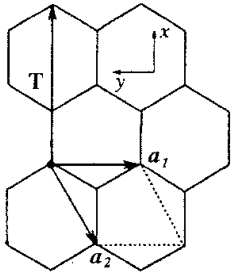
$$= \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \left( \frac{\pi q}{n} \right) \cos \left( \frac{ka}{2} \right) + 4 \cos^2 \left( \frac{ka}{2} \right)}$$

$$E_q \left( ka = \pm \frac{2\pi}{3} \right) = \pm t \sqrt{2 + 2 \cos \left( \frac{\pi q}{n} \right)} \quad \text{métallique} \quad \text{car pas de « gap » (q=n)}$$

R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus,

*Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998)

# Nanotubes « zigzag » (n,0)



$$C_h = n a_1 \equiv (n, 0)$$

$$T = a_1 - 2 a_2$$

$$N = 2n$$

$$K_1 = \frac{1}{2n} (2b_1 + b_2) = \frac{1}{2n} \left( \frac{6\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right)$$

$$K_2 = -\frac{1}{2} b_2 = \frac{1}{2} \left( -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right)$$

$\pi$  bandes d'énergie du nanotube:

$$E_q(k) = E_{gr} \left( \frac{\sqrt{3}\pi q}{na} - \frac{k}{2}, \frac{\pi q}{na} + \frac{\sqrt{3}k}{2} \right), \quad -\frac{\pi}{a\sqrt{3}} \leq k \leq \frac{\pi}{a\sqrt{3}} \quad 0 \leq q < 2n$$

$$\rightarrow \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \left( \frac{\sqrt{3}ka}{2} \right) \cos \left( \frac{q\pi}{n} \right) + 4 \cos^2 \left( \frac{q\pi}{n} \right)}$$

$$E_q(k=0) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \left( \frac{q\pi}{n} \right) + 4 \cos^2 \left( \frac{q\pi}{n} \right)} = 0 \Leftrightarrow \frac{q\pi}{n} = \frac{2\pi}{3} \Leftrightarrow q = \frac{2n}{3}$$

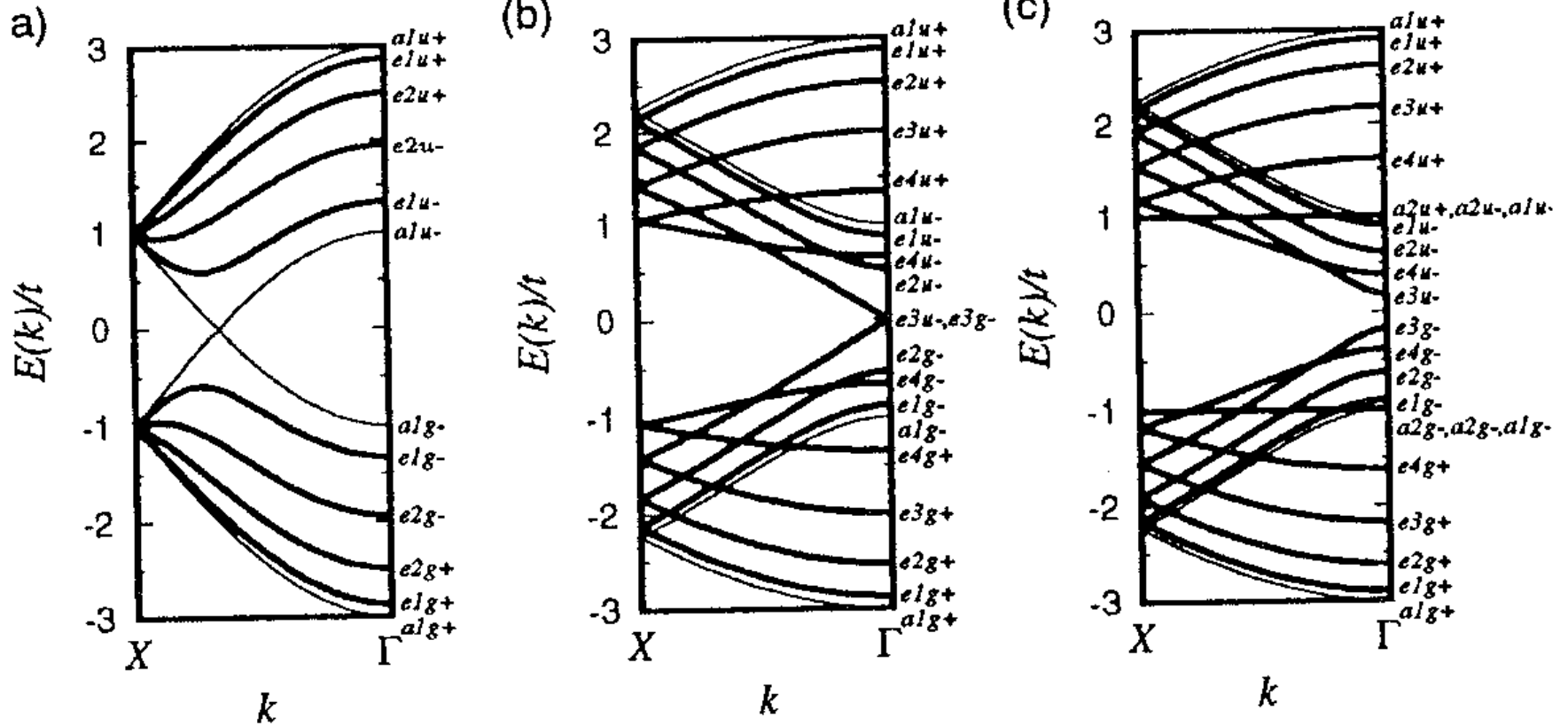
Possible seulement si n est un multiple de 3.

Si n est un nombre pair  $E_{n/2}(k) = \pm t$  “dispersionless”

R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus,

*Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998)

# Nanotube : bandes d'énergie



R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus,  
*Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998)

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

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

$$E_{\text{gr}}(k) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}$$

$$E = E_{gr} \left( n_C \mathbf{K}_1 + k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} \right), \quad 0 \leq n_C < N, \quad 0 \leq k \leq \frac{2\pi}{|\mathbf{T}|}, \text{ si } N_T \gg 1$$

propriété	$\gcd [n-m, 3]$	$d_R$	multiplicité
semiconducteur	1	$d$	0 (gap d'énergie $= t a_{C-C}/d_t$ )
métal I	3	$d$	4 en $k=0$
métal II	3	$3d$	2 en $k=\pm 2\pi/3T$

*Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998)

# Nanotubes de carbone

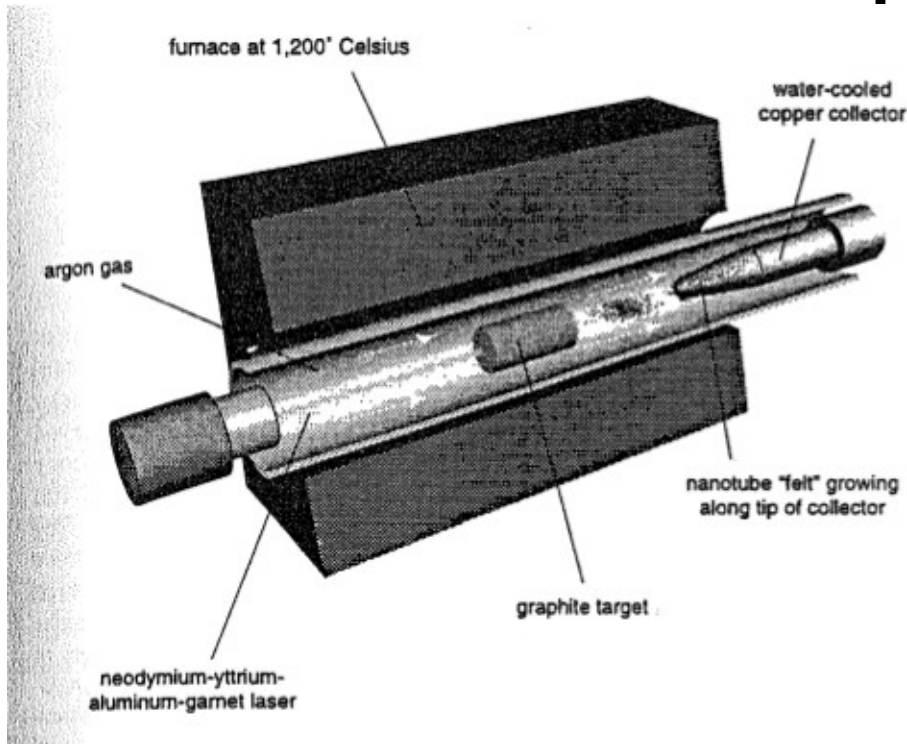
- Introduction
  - Histoire
  - Carbone
  - Hybridization
- Tight-binding calculations
  - Principe
  - Example: trans
  - Graphene  $\pi$ -liens
  - Graphene  $\sigma$ -liens
- Structure de carbone nanotubes
- Structure Electronique
- Synthesis
- Transport
- Multi-walled nanotubes

# Histoire de synthesis

- La découverte de nanotubes de carbone
  - Nanotubes Multifeuillets (Iijima, Nature, 1991)
  - Nanotubes Monofeuillets (Iijima & Ichihashi Nature 1993, Bethune et al Nature 1993)
- La découverte de méthodes efficaces de production des nanotubes monofeuillets (quantité de 1 gramme).
  - Laser vaporisation (Thess et al, Science, 1996).
  - Carbon arc method (Journet et al, Nature 1997).

Je présente seulement deux méthodes - il ya beaucoup d'autres.

# Laser vaporisation



Cible: graphite + catalyseur métallique à base de Ni, Co et Fe (pour produit des nanotubes monofeuillets).

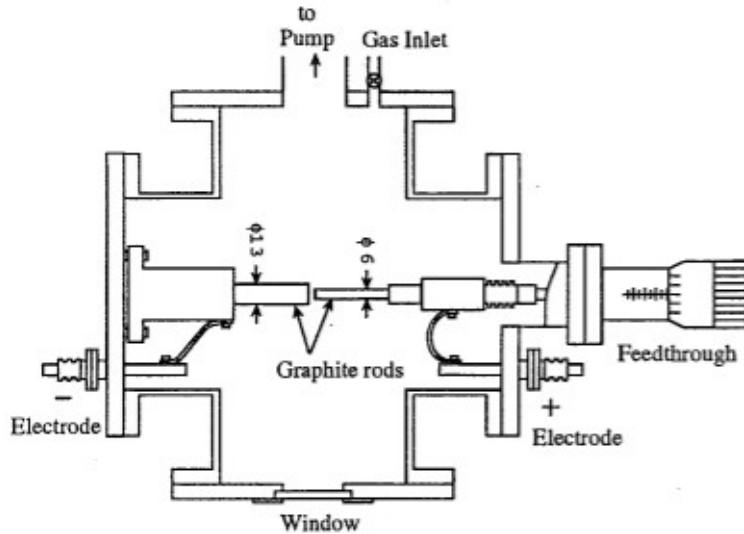
Température élevée empêche cristallization

R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus,  
*Physical Properties of Carbon Nanotubes*  
(Imperial College Press, London, 1998)

Le gaz inerte agit pour transporter les tubes au collecteur.

Propriétés très spécifiques: par exemple, presque seulement les nanotubes (10,10), (9,9) et (12,8)

# Arc vaporisation



R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus,  
*Physical Properties of Carbon Nanotubes*  
(Imperial College Press, London, 1998)

Le graphite se sublime à 3200C

Arc electrique: ~30V, 50-120A  
avec deux electrode de graphite  
(plus catalyseur pour faire les  
nanotubes monofeuillet).

L'anode se consume pour  
former un plasma.

Le plasma se condense sur la cathode.

Le gaz inerte fonction seulement pour contrôle la temperature.

Un method qui n'est pas cher, qui est flexible, et qui produit le  
grand quantitie.



# Transport: les échelles

- La moyenne parcours libre:  $L_m$ 
  - La distance moyenne un électron se déplace avant qu'il réponde à partir d'un centre de diffusion.
- La longueur d'onde Fermi:  $\lambda_F = 2\pi/k_F$ 
  - La longueur d'onde de de Broglie pour les électrons à le niveau Fermi.
- La longueur de relaxation de phase:  $L_\phi$ 
  - La distance dans laquelle la phase d'un électron est préservée. Les collisions élastiques ne change pas le phase: seules les collisions qui changent l'énergie de l'électron. Donc, c'est la longueur moyenne entre des collisions inélastiques.

Pour transport, c'est seul les électrons près de l'énergie Fermi qui participes. Donc, on introduit les échelles de temps

$$L_m = v_F t_m, \quad L_\phi = v_F t_\phi$$

Le temps de relaxation de la quantité de mouvement et le temps de relaxation de phase: ce sont les temps pour un changement cumulatif de la quantité de mouvement de  $\hbar k_F$  et de phase de  $\pi$ .

# Vitesse dans l'états Bloch

États de Bloch sont des états étendus et ont une vitesse typique. En effet,

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \hbar^{-1} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}$$

Preuve:

L'action de la Hamiltonian sur un état de Bloch est

$$H \psi = E \psi \wedge \psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r}) \rightarrow H(\mathbf{k}) u(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) u(\mathbf{r}) \quad H(\mathbf{k}) = H + \frac{\hbar^2}{i m} \mathbf{k} \cdot \nabla + \frac{\hbar^2}{2 m} k^2$$

On demande le développement de l'énergie comme:

$$E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) = E(\mathbf{k}) + \mathbf{q} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} + \frac{1}{2} \mathbf{q} \mathbf{q} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} + \dots$$

Notez que la Hamiltonian peut être écrit comme

$$H(\mathbf{k} + \mathbf{q}) = H(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q} \cdot \left( \frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right) + \frac{\hbar^2}{2 m} q^2$$

Donc, on peut développer l'effet de “q” avec la théorie de perturbation

# Vitesse dans l'états Bloch

Alors, il suit que

$$E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) = E(\mathbf{k}) + \int \bar{u}(\mathbf{r}) \left( \mathbf{q} \cdot \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right) \right) u(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + O(q^2)$$

On prend la limite  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$  de sorte que

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} &= \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{\partial E(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} = \int \bar{u}(\mathbf{r}) \left( \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right) \right) u(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \bar{\psi}(\mathbf{r}; \mathbf{k}) \left( \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{i} \nabla \right) \psi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) d\mathbf{r} \\ &= \langle \psi_k | \frac{\hbar^2}{im} \nabla | \psi_k \rangle \end{aligned}$$

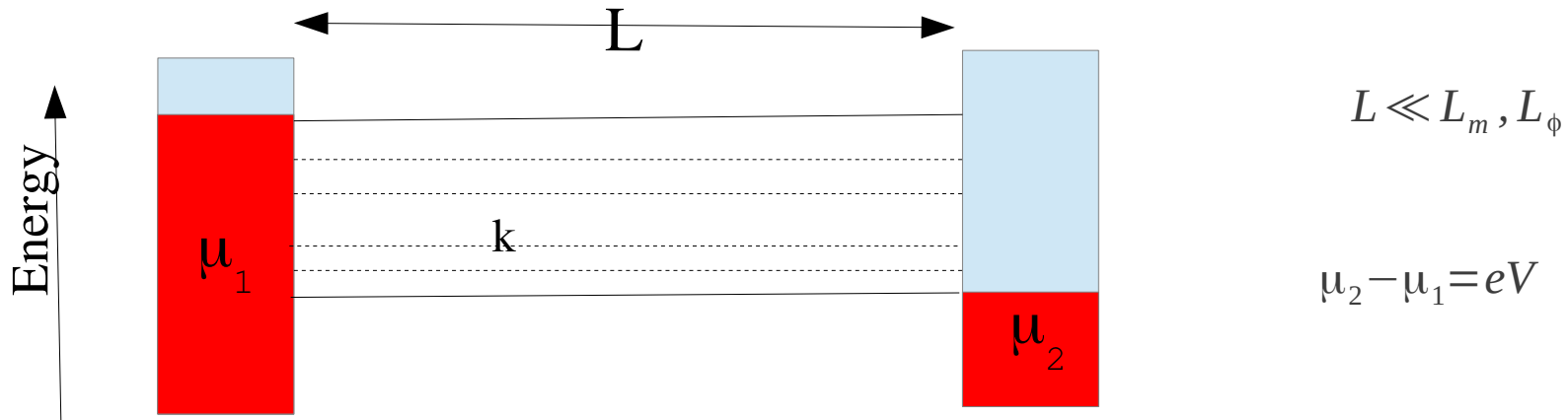
Mais, l'opérateur de vitesse est défini par

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = (1/i\hbar) [\mathbf{r}, H] = \mathbf{p}/m = \hbar \nabla / mi$$

Donc, on voit que

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} = \hbar \langle \mathbf{v} \rangle_k$$

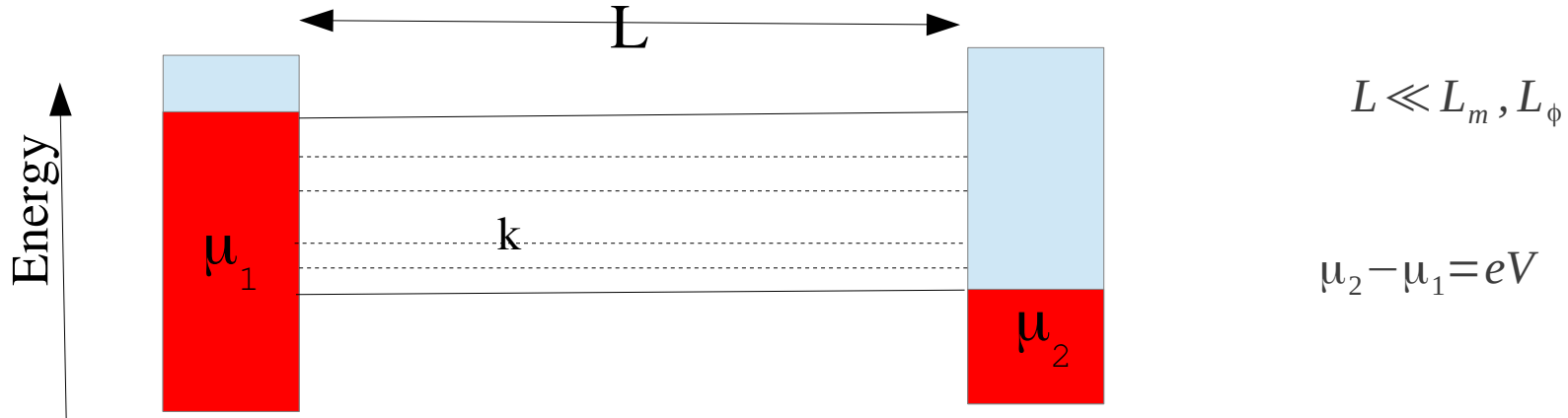
# Ballistic transport



Ballistic transport  $\leftrightarrow$  pas le diffusion des électrons; le libre mouvement des électrons.

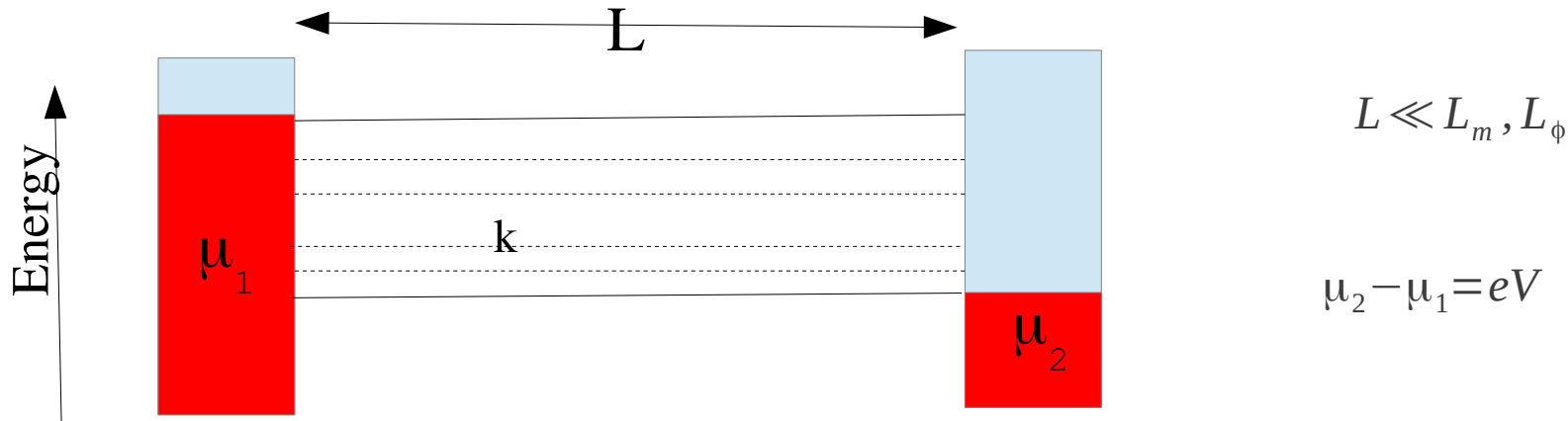
Le courant est transporté par des électrons ayant des énergies entre les deux resevoirs:  $\mu_1 > E_q(k) > \mu_2$

# Ballistic transport



$$\begin{aligned}
 I &= \sum_{\mu_1 > E_q(k) > \mu_2} \underbrace{\frac{e}{t(q, k)}}_{\text{time of flight}} \left( \underbrace{f(E_q(k) - \mu_1)(1 - f(E_q(k) - \mu_2))}_{\text{prob. qu'il y a un electron dans 1 et un trou dans 2 avec } E_q(k)} - \underbrace{f(E_q(k) - \mu_2)(1 - f(E_q(k) - \mu_1))}_{\text{prob. pour la courant inverse}} \right) \\
 &= \sum_{\mu_1 > E_q(k) > \mu_2} \frac{e}{L/v(q, k)} (f(E_q(k) - \mu_1) - f(E_q(k) - \mu_2)) \\
 &= \frac{e}{L} \sum_{\mu_1 > E_q(k) > \mu_2} v(q, k) (f(E_q(k) - \mu_1) - f(E_q(k) - \mu_2))
 \end{aligned}$$

# Ballistic transport



$$I = \frac{e}{L} \sum_{\mu_1 > E_q(k) > \mu_2} v(q, k) (f(E_q(k) - \mu_1) - f(E_q(k) - \mu_2))$$

$$= \frac{e}{L} \sum_{\mu_1 > E_q(k) > \mu_2} \hbar^{-1} \frac{\partial E_q(k)}{\partial k} (f(E_q(k) - \mu_1) - f(E_q(k) - \mu_2))$$

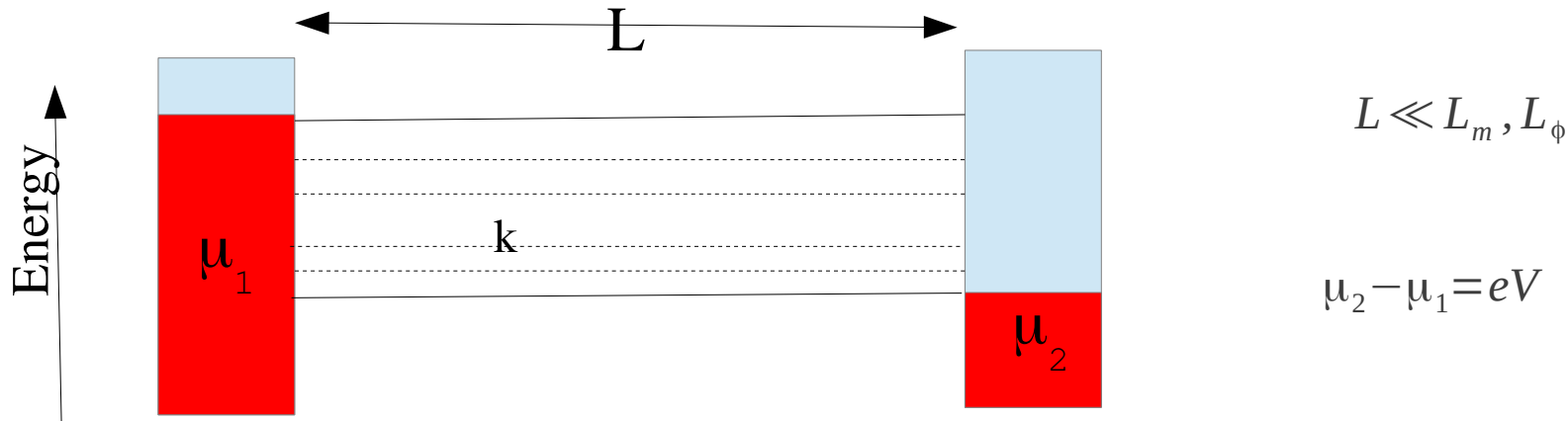
Repeliez-vous que  $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$  donc

$$I = \frac{e}{L} \times \underbrace{2}_{\text{dégénérescence spin}} \times \frac{L}{2\pi} \times \sum_q \int_{k>0} \hbar^{-1} \frac{\partial E_q(k)}{\partial k} (f(E_q(k) - \mu_1) - f(E_q(k) - \mu_2)) dk$$

$$= \frac{2e}{h} \int (f(E - \mu_1) - f(E - \mu_2)) M(E) dE$$

↑  
Nombre des états (somme sur q, k) avec l'énergie E

# Ballistic transport



$$\begin{aligned}
 I &= \frac{2e}{h} \int (f(E - \mu_1) - f(E - \mu_2)) M(E) dE \\
 &\sim \frac{2e}{h} M(\mu_1 - \mu_2) \\
 &\sim \frac{2e^2}{h} M V_C
 \end{aligned}$$

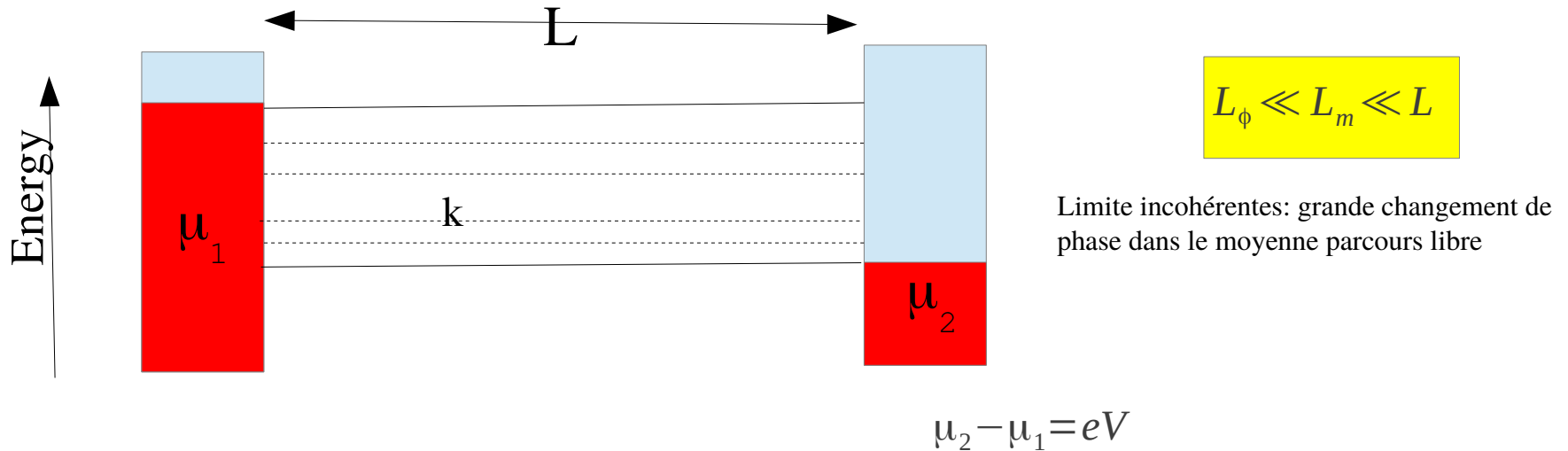
$$R_C = \frac{h}{2e^2} \frac{1}{M} \equiv R_0 \frac{1}{M} = \frac{12.9}{M} \text{ k}\Omega$$

$$G_C = G_0 M = M \times 77.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$$

“Contact resistance”:  
resistance sans diffuseur

“Contact conductance”

# Classique transport



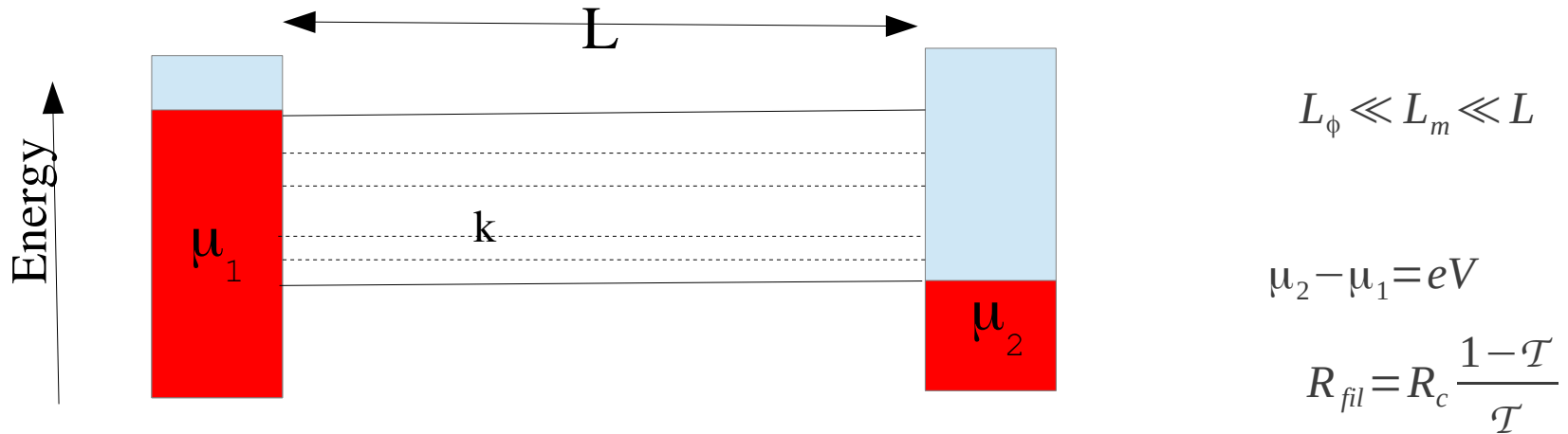
Avec un seul diffuseur ( $L \sim L_m$ )

$$G = \frac{2e^2}{h} M \mathcal{T} \equiv \frac{2e^2}{h} \sum_{ij}^M |t_{ij}|^2 \quad \text{"Landauer formula"} \quad \mathcal{T} = \text{transmission probability}$$

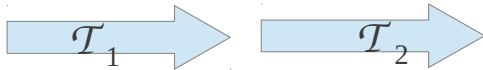
$$R = R_0 \frac{1}{M \mathcal{T}} \quad R_{fil} = R - R_c = R_0 \frac{1 - \mathcal{T}}{M \mathcal{T}} = R_0 \frac{\mathcal{R}}{M \mathcal{T}} \quad \mathcal{R} = 1 - \mathcal{T} = \text{reflection probability}$$



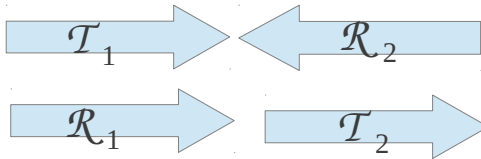
# Classique transport



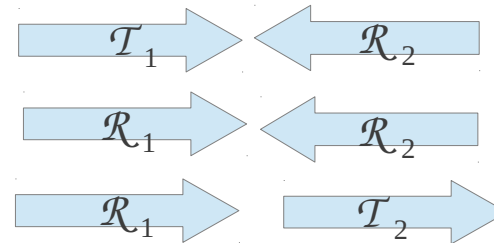
Avec deux diffuseur ( $L \gg L_m$ )



+



+



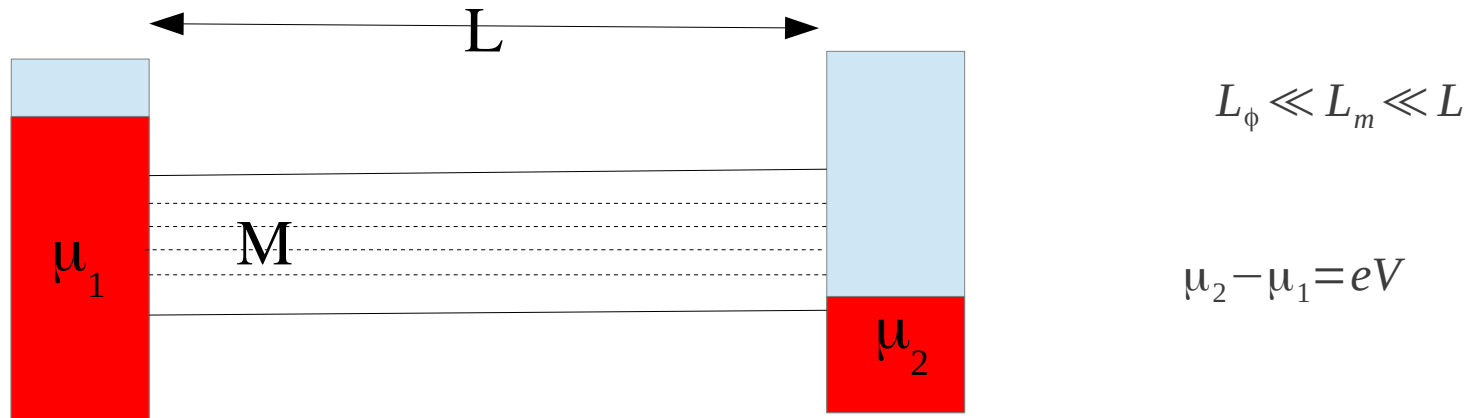
$$T_{12} = T_1 T_2 (1 + R_1 R_2 + (R_1 R_2)^2 + \dots)$$

$$T_{12} = \frac{T_1 T_2}{1 - R_1 R_2}$$

$$\frac{1 - T_{12}}{T_{12}} = \frac{1 - T_1}{T_1} + \frac{1 - T_2}{T_2}$$

Limite incohérentes: pas d'interférence donc, les probabilités somme.

# Classique transport



Avec deux diffuseur ( $L \gg L_m$ )

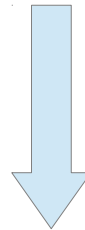
$$\frac{1 - \mathcal{T}_{12}}{\mathcal{T}_{12}} = \frac{1 - \mathcal{T}_1}{\mathcal{T}_1} + \frac{1 - \mathcal{T}_2}{\mathcal{T}_2}$$

$$R_{fil} = R_0 \frac{1 - \mathcal{T}}{M \mathcal{T}}$$



(M constante)

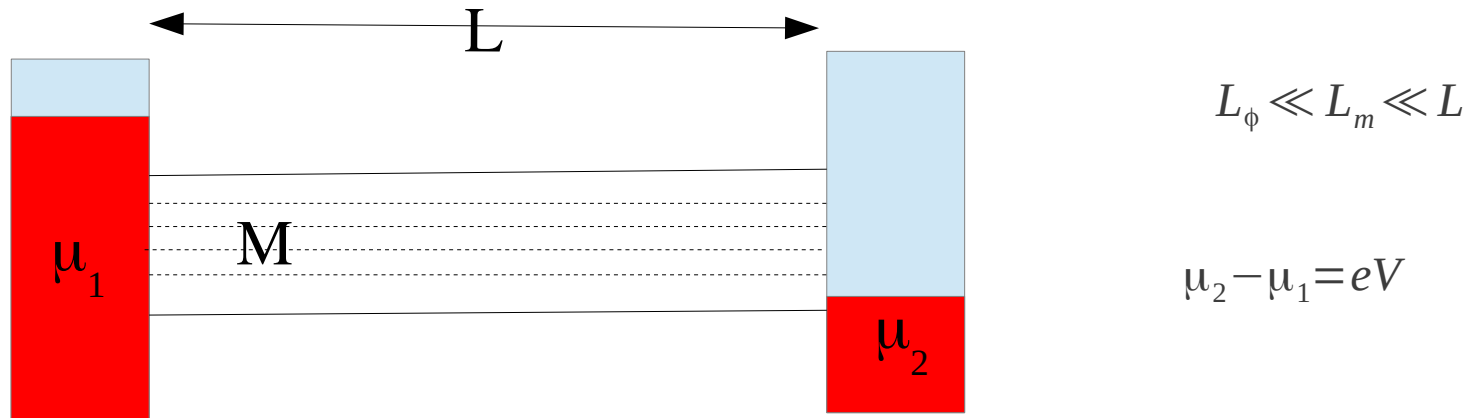
$$R_{2 \text{ scatterers}} = R_{\text{scatterer}_1} + R_{\text{scatterer}_2}$$



(N diffuseur)

$$R_N = R_0 \frac{1}{M} \times \sum_{j=1}^N \frac{1 - \mathcal{T}_j}{\mathcal{T}_j} = R_0 \frac{1}{M} \frac{L}{L_m} \frac{1 - \mathcal{T}}{\mathcal{T}}, \quad \mathcal{T} = \text{transmission probabillite per } L_m$$

# Classique transport

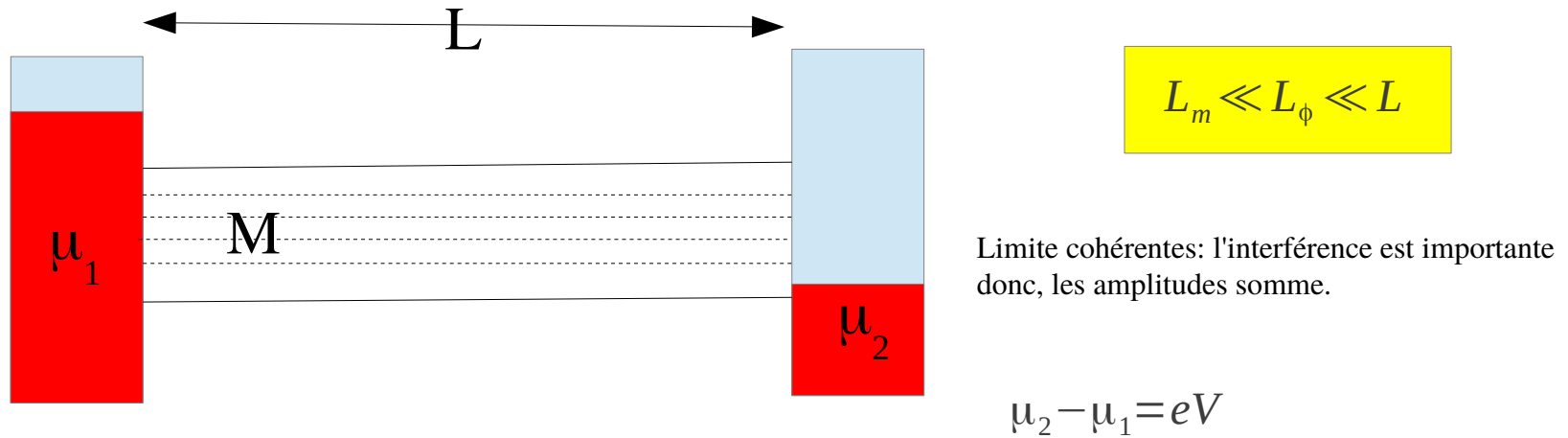


$$R_{fil} = \frac{R_0}{M L_m} \frac{1 - \mathcal{T}}{\mathcal{T}} L, \quad \mathcal{T} = \text{transmission probability per } L_m$$

Résultat classique: constante résistance pour unité de longueur

“Ohm’s law”

# Localization



$$t_{12} = \frac{t_1 t_2}{1 - r_1 r_2 e^{i\theta}}$$

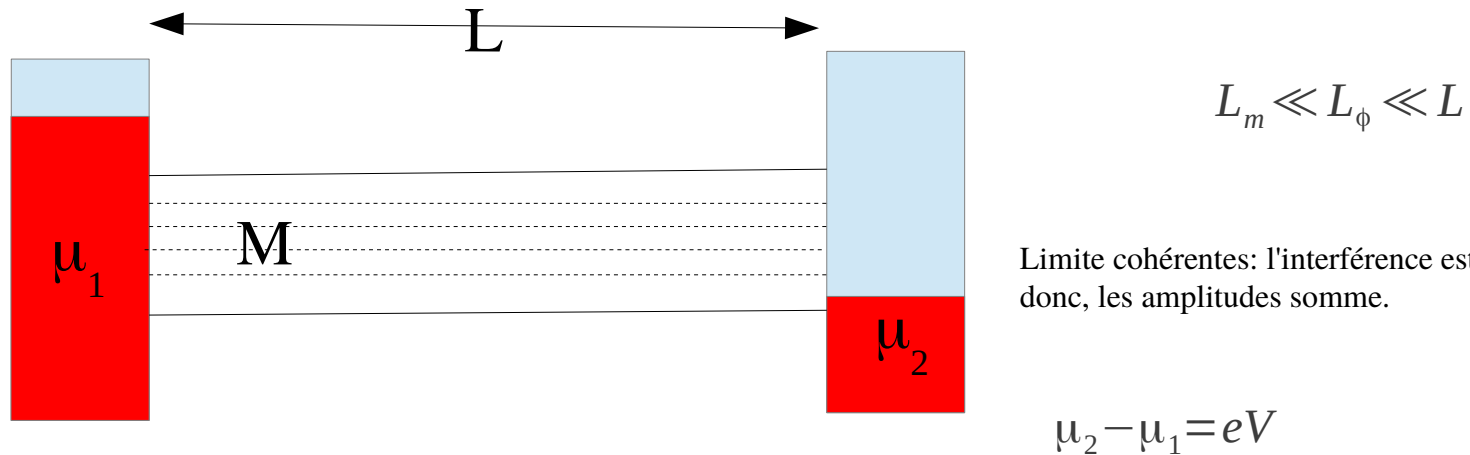
ou  $\theta$  est le décalage de phase

$$\mathcal{T}_{12} = |t_{12}|^2 = \frac{\mathcal{T}_1 \mathcal{T}_2}{1 - 2\sqrt{\mathcal{R}_1 \mathcal{R}_2} \cos \theta + \mathcal{R}_1 \mathcal{R}_2}$$

$$R_{12} = \frac{R_0}{M} \left\langle \frac{1 - \mathcal{T}_{12}}{\mathcal{T}_{12}} \right\rangle_\theta = \frac{R_0}{M} \frac{1 + \mathcal{R}_1 \mathcal{R}_2 - \mathcal{T}_1 \mathcal{T}_2}{\mathcal{T}_1 \mathcal{T}_2}$$

$$R_{12} = R_1 + R_2 + 2R_1 R_2 (M / R_0)$$

# Localization



$$R_{12} = R_1 + R_2 + 2R_1 R_2 (M/R_0)$$

Soit partie 1 a longueur  $L$  est partie 2 longueur  $\Delta L \sim L_m \ll L_\phi$

$$R(L + \Delta L) = R(L) + R(\Delta L) + 2R(L)R(\Delta L)(M/R_0)$$

$$\rightarrow \Delta L \frac{dR(L)}{dL} = R(\Delta L) + 2R(L)R(\Delta L)(M/R_0)$$

$$\rightarrow \Delta L \frac{dR}{dL} = (R_0/M) + 2R$$

$$\rightarrow R(L) = (R_0/2M)(e^{2L/\Delta L} - 1)$$



$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{R(L)}{L} \rightarrow \infty$$

“Localization”

# Résumé: Types de Transport

$L \ll L_m, L_\phi$       Ballistique

$L_\phi \ll L_m \ll L$       Classique

$L_m \ll L_\phi \ll L$       Localization

$L_m$       diminue par rapport de la concentration d'impurities.

$L_\phi$       diminue par rapport de la concentration de phonons  
(e g la température).