

# ELEKTRONSKE LASNOSTI OGLJIKOVIH NANOCEVK

ŽAN KLANEČEK

Fakulteta za matematiko in fiziko  
Univerza v Ljubljani

Predstavljene so elektronske lastnosti ogljikovih nanocevk. Najprej so opisane osnovne strukturne lastnosti in klasifikacija ogljikovih nanocevk, v nadaljevanju pa elektronske značilnosti, ki so dodatno argumentirane z dejanskimi eksperimentalnimi meritvami.

## THE ELECTRONIC PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES

The article presents electronic properties of carbon nanotubes. First, basic structural properties and classification of carbon nanotubes is described. Electronic properties are presented next, which are further argued with actual experimental measurements.

### 1. Uvod

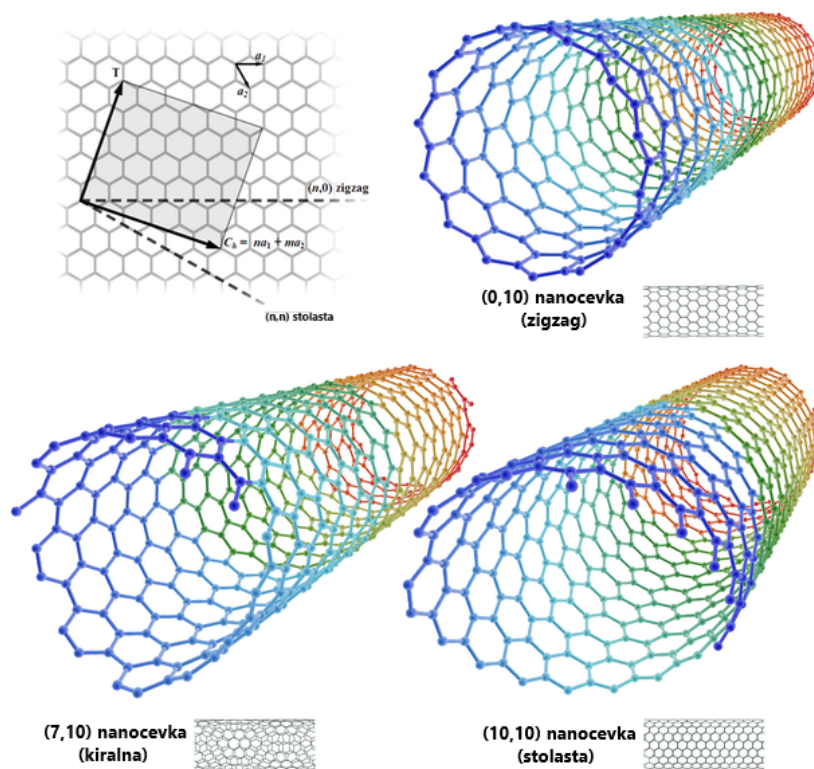
Zadnjih nekaj desetletij smo lahko pričali zelo velikemu razvoju in številu raziskav na področju nanotehnologije, ki predstavlja eno izmed ključnih tehnologij 21. stoletja, z obravnavanjem sistema na atomski, molekularni in supramolekularni skali [1]. Kot še posebej zanimiva tema raziskav je tudi nanoelektronika [2-4], kjer se pojavlja nešteto možnih aplikacij za proizvodnjo senzorjev [5], električnih motorjev [6], tranzistorjev [7-9] ter mnogo drugih naprav, vseh seveda velikostnega reda nekaj nanometrov. Pogon za vse te raziskave je ravno odkritje novih materialov in pa načinov izdelave ter manipulacije nanoobjektov, ki omogočajo proizvodnjo na tako majhni skali. Ogljikove nanocevice so zaradi unikatnih mehanskih in elektronskih lastnosti, ki jim dajejo zelo veliko trdoto [10] in prevodnost [11], kot osrednja tema tega področja. Ravno dejstvo, da so ogljikove nanocevice sposobne zelo dobro prevajati električni tok [12], predstavlja zelo velik potencial za bodoča električna vezja. Zavedati pa se moramo, da pri nanomaterialih (večji od 1 nm in manjši od 100 nm) [13] kot so ogljikove nanocevice in drugih materialih, kjer fizikalne lastnosti pogojujejo gradniki velikosti nanoskale, nastopajo povsem novi mehanizmi transporta. Na tako majhni skali, kjer je prosta pot elektrona [14] večja od sistema samega, ne veljajo več klasične enačbe za popis prevodnosti, ampak pridejo v poštev enačbe kvantne mehanike. V tem svetu klasični transport, ki ga na primer odraža Ohmov zakon [15], nadomesti balistični [16] in prevodnost postane kvantizirana.

### 2. Struktura ogljikovih nanocevk

Na grobo lahko ogljikove nanocevice razdelimo v dve vrsti, in sicer te, ki so zgrajene zgolj iz ene stene oz. gre za en tulec, imenujemo jih enostenske ogljikove nanocevice z oznako SWCNT (*single walled carbon nanotubes*) in pa te, ki so zgrajene iz večih sten, večstenske ogljikove nanocevice z oznako MWCNT (*multi walled carbon nanotubes*).

#### 2.1 Vektorska notacija in strukturni tipi enostenskih ogljikovih nanocevk

Enostenske ogljikove nanocevice [17] so votle, cilindrično izoblikovane molekule s polmerom reda velikosti 1 nm. Najlažje si lahko ogljikove nanocevice predstavljamo kot zvito mrežo grafena. Zaenkrat o grafenu (Slika 1a) povejmo le to, da gre za rešetko ogljikovih atomov povezanih v pravilne šestkotnike, ki spominja na satje čebelnjaka.



**Slika 1.** Prikaz kiralnega vektorja  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$  (levi zgornji kot slike) in treh različnih vrst ogljikovih nanocevk. Povzeto po [18].

Ogljikove nanocevke, ki so zgrajene zgolj iz ene stene okarakteriziramo s kiralnim oz. objemalnim vektorjem  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ , kjer  $\vec{a}_1$  in  $\vec{a}_2$  predstavljata bazna vektorja rešetke pod kotom  $60^\circ$  (Slika 1a) in indeksa  $(n, m)$  pozitivni celi števili  $n \geq m \geq 0$  [18]. Dolžina kiralnega vektorja nam torej pove kakšen je obseg nanocevke, njegova vektorska struktura pa opiše zgradbo, ki se periodično ponavlja po celotni dolžini. Tako se je zaradi pomembnosti in zanimivosti strukture uveljavilo prav posebno ime za ogljikove nanocevke, kjer za kiralni vektor velja  $n = m$ , in sicer "armchair" oz. po slovensko stolaste (Slika 1d), saj če šestkotnike grafenske mreže prerežemo po sredini preko stranic, dobimo stolom podoben vzorec, analogno zaradi vzorca, ki se pojavlja pri nanocevkah s kiralnim vektorjem za katerega  $m = 0$  in  $n \neq 0$ , imenujemo zigzag nanocevke. Za vse ostale enostenske ogljikove nanocevke, kjer torej velja  $n > m > 0$ , pa se je uveljavilo ime kiralne enostenske ogljikove nanocevke [19].

Polmer enostenske ogljikove nanocevke preprosto izračunamo iz kiralnega vektorja, in sicer velja

$$r = \frac{|\vec{C}_h|}{2\pi} = \frac{a}{2\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad (1)$$

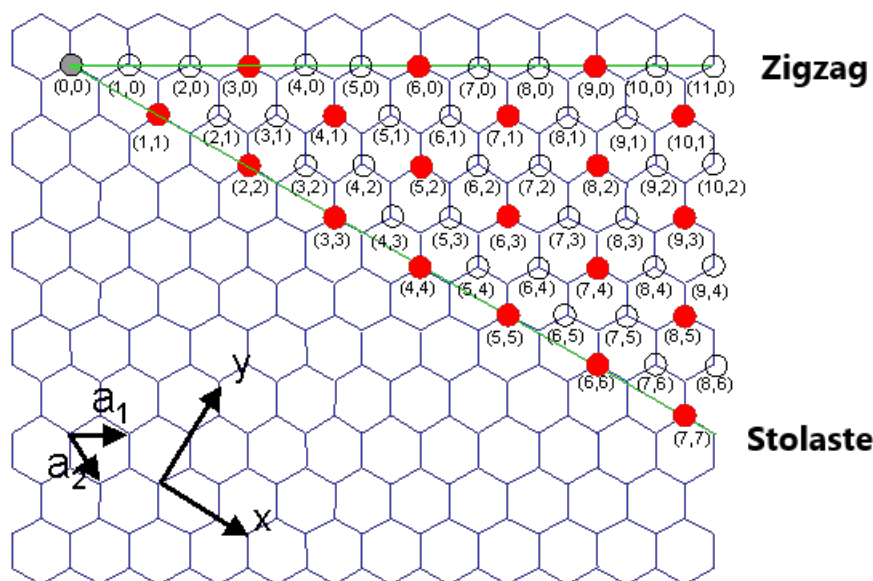
pri tem  $a = 4.46 \text{ \AA}$  in predstavlja mrežno konstanto grafena.

Če upoštevamo, da vezava robnih ogljikovih atomov grafenske mreže v vez pri formaciji ogljikove nanocevke zmanjša celotno energijo sistema in da se pri tem zaradi upogibanja vezi (elastična deformacija grafenske mreže) hkrati energija sistema tudi nekoliko poveča, bi v spodnji limiti, ko sta oba prispevka po absolutni vrednosti enaka, pričakovali najmanjši možen radij 0.2 nm [20], v sintetiziranih ogljikovih nanocevkah pa se radij nekako giblje med 0.4 nm ter vse tja do zgornje meje 6 nm [21,22]. Nad zgornjo mejo bi se, iz teoretičnega vidika gledano, nanocevke naj sesedle [23].

Namenimo še besedo večstenskimi nanocevkami, ki niso nič drugega kot cilindri z večimi lupinami, pri čemer vsaka izmed lupin predstavlja eno izmed zgoraj omenjenih enostenskih nanocev (stolasta, zigzag ali kiralna). Razlike v radijih so v rangu velikosti 0.34 nm, kar je podobno kot razdalja med grafenskimi plastmi v grafitu [24].

## 2.2 Kovinske in polprevodne ogljikove nanoceve

Glede na to kakšen kiralni vektor opredeli ogljikovo nanocevk, lahko ločimo med kovinskimi in polprevodnimi enostenskimi ogljikovimi nanocevkami. Če je razlika med indeksoma  $n$  in  $m$  večkratnik števila tri,  $n - m = 3l, l \in \mathbb{Z}$ , bo nanocevk imela kovinske lastnosti, v nasprotnem primeru bodo prevladovale polprevodne lastnosti oz. bo nanocevk polprevodna [25]. Vendar, kot bomo videli v naslednjih poglavjih (predvsem 3.3.1), ta trditev vedno ni povsem pravilna, saj prihaja do določenih izjem oz. anomalij.



**Slika 2.** Z rdečimi krogi so označene kombinacije indeksov  $(n, m)$  kiralnega vektorja, ki predstavljajo kovinske nanoceve, z belimi krogi pa polprevodne. Posebej sta označeni tudi družini zigzag in stolastih nanocev (zeleni črti). Povzeto po [35].

## 3. Elektronske lastnosti ogljikovih nanocev

### 3.1 Grafen: osnova za nanoceve

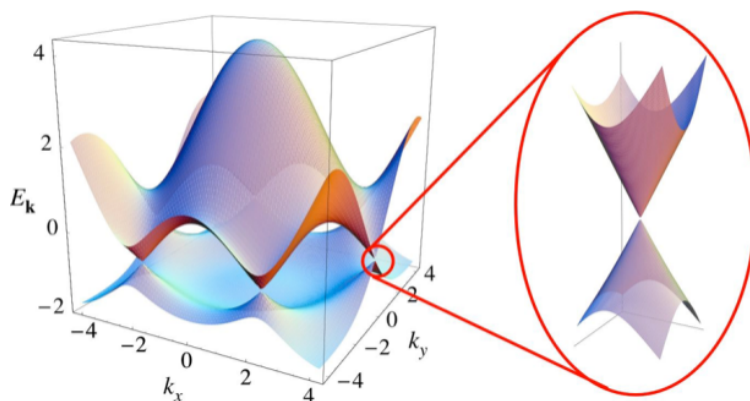
Grafen je trdna snov, sestavljena iz čistega ogljika, kjer so atomi razporejeni v vzorec pravilnih šestkotnikov, z vezmi pod koti  $120^\circ$  in dolžino  $a_{cc}$  približno 0.144 nm. V vseh strukturah, ki temeljijo na mreži grafena (grafit, fulereni in ogljikove nanoceve) so  $2s$ ,  $2p_x$  in  $2p_y$  orbitale  $sp^2$  hibridizirane [18]. Vsak ogljikov atom tako tvori štiri kovalentne vezi, in sicer eno sigma vez, z vsakim izmed treh sosednjih atomov in eno  $\pi$  vez ( $2p_z$  orbitala), ki je orientirana izven ravnine grafena.  $\pi$  vezi se hibridizirajo in tvorijo tako imenovana  $\pi$  in  $\pi^*$  pasova, ki sta odgovorna za šibko interakcijo med plastmi grafena v grafitu in med lupinami v večstenskih ogljikovih nanocevkah [26]. Prav  $\pi$  pasovi so glavni povzročitelji električne narave grafena in posledično tudi ogljikovih nanocev [18].

### 3.2 Disperzijska relacija enostenskih ogljikovih nanocevk

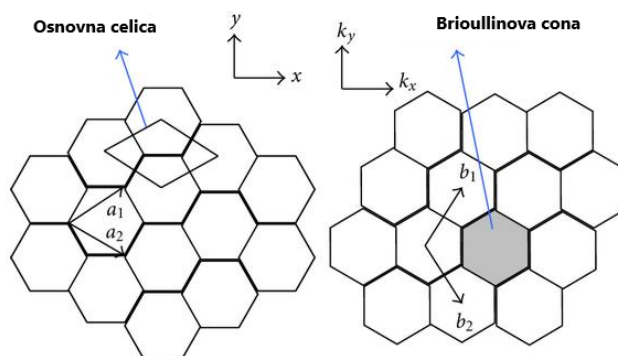
Ker ogljikove nanocevk niso nič drugega kot grafen zvit v cilindar, bomo disperzijsko relacijo izpeljali iz te, ki velja za grafen. Dvodimenzionalno disperzijsko relacijo grafena lahko ocenimo z metodo tesne vezi [27], in sicer

$$E_{grafen}(k_x, k_y) = \pm t \left[ 1 + 4 \cos\left(\frac{3k_x a_{cc}}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a_{cc}}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y a_{cc}}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

kjer pozitivni in negativni predznak zaporedoma predstavljata simetrični povezovalni (*bonding*) in razvezni (*antibonding*) energijski pas,  $\vec{k} = (k_x, k_y)$  valovni vektor in  $t$  prenosni integral oz. parameter najbližjega sosedja, katerega vrednost je tipično vzeta kot 2.8 eV [32]. Graf funkcije (2) predstavlja površino dovoljenih energij za dvodimenzionalni valovni vektor in je narisana na sliki 3. Stičišča zgornjega in spodnjega grafa imenujemo K točke, ki so degenerirane v bližini Fermijeve energije ( $E_k = 0$  na Sliki 3) in v recipročnem prostoru predstavljajo območje prve Brioullinove cone (Slika 4). Pri tem moramo poudariti, da prva Brioullinova cona seveda ni posledica visoko simetrijskih K točk, ampak oblike kristalne mreže, točke nam služijo zgolj za orientacijo oz. lažji opis. Zaradi tega, ker se v teh točkah dotikata prevodni in valenčni pas, ima grafen značilnosti polkovine.  $\pi$  pasovi so v bližini teh K točk skoraj linearni in zato ima disperzijska relacija obliko stožca s konstantnim naklonom (Slika 3, desni vstavek) [25].



**Slika 3.** Disperzijska relacija za grafen, izračunana preko metode tesne vezi [27]. Na sliki vidimo, da se zgornji in spodnji del grafa dotikata v šestih točkah, ki jih imenujemo K točke in predstavljajo prvo Brioullinovo cono. Povzeto po [37].



**Slika 4.** Na levi strani vidimo osnovno celico grafena, v kateri se nahajata dva atoma, na desni strani pa je prikazana Brioullinova cona v recipročnem prostoru. Povzeto po [38].

Vsa stanja v spodnjem delu grafa (Slika 3) so zasedena, saj sta v osnovni celici grafena (Slika 4) dva atoma in vsak izmed teh dveh atomov prispeva po en elektron. Fermijeva energija je zaradi tega

v ravnini  $E_k = 0$ , valenčni ter prevodni pas pa se dotikata zgolj v šestih točkah, ki so oglišča prve Brioullinove cone [29].

Kot smo zapisali v uvodu lahko disperzijsko relacijo za enostenske ogljikove nanocevke vpeljemo preko disperzijske relacije za grafen, in sicer enostavno notacijo valovnih vektorjev pretvorimo iz  $(k_x, k_y)$  v  $(k_z, p)$ , pri čemer  $z$  os oz.  $k_z$  vektor predstavlja smer transporta vzdolž osi ogljikove nanocevke in  $p$  celo število, ki je kvantizirano, ob upoštevanju periodičnih robnih pogojev v radialni (pravokotni na transport) smeri. Disperzijska relacija enostenske ogljikove nanocevke je tako sledeča

$$E_t(k_z, p) = \pm[1 + 4 \cos(\gamma_1) \cos \gamma_2 + 4 \cos^2(\gamma_2)]^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

argumenti kosinusa so podani z

$$\gamma_1 = \frac{3a_{cc}}{4} \frac{m-n}{\mu} k_z + \frac{\pi}{2} \frac{n+3m}{\mu^2} p,$$

$$\gamma_2 = \frac{3a_{cc}}{4} \frac{m+n}{\mu} k_z + \frac{\pi}{2} \frac{3n-m}{\mu^2} p,$$

pri tem  $\mu^2 = n^2 + nm + m^2$ ,  $-\pi < (\frac{3a_{cc}\mu}{d_g}) < \pi$ ,  $p = 0, \dots, \frac{2\mu}{d_g-1}$ ,  $d_g = \text{gcd}(2n-m, 2m-n)$ . Oznaka  $\text{gcd}(a, b)$  predstavlja največji skupni deljitelj števil  $a$  in  $b$ .

### 3.3 Struktura pasov v enostenskih ogljikovih nanocevkah

Ponovno izhajamo iz dejstva, da ogljikove nanocevke niso nič drugega kot grafenska mreža zvita v cilinder, zato bodo tudi energijski pasovi imeli podobno strukturo. V primeru ogljikovih nanocev moramo upoštevati le eno dodatno omejitev, in sicer če se sprehodimo enkrat okrog obsega pridemo nazaj na začetek. Ta pogoj zadostimo z novimi robnimi pogoji za komponento valovnega vektorja  $\vec{k}$  ki je pravokotna na os cevke

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{C}_h). \quad (4)$$

Iz Blochovega teorema sledi, da obstaja periodična funkcija  $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{C}_h)$ , torej

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (5)$$

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{C}_h) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{C}_h} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{C}_h) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{C}_h} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (6)$$

Če sedaj primerjamo enačbe (4), (5) in (6) opazimo, da mora zadoščati pogoj  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{C}_h} = 1$  oziroma

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2p\pi, p \in \mathbb{Z}.$$

Z drugimi besedami lahko to enačbo opišemo tako, da si enostavno skalarni produkt predstavljamo kot projekcijo valovnega vektorja  $\vec{k}$  na kiralni vektor  $\vec{C}_h$ , to projekcijo označimo s  $k_{\perp}$ , torej vektor, ki kaže pravokotno na os cevke, postane kvantiziran, medtem ko  $k_{\parallel}$ , ki kaže vzdolž osi cevke, ostane zvezen, ob pogoju da je cevka seveda neskončna [25]. Enodimenzionalna disperzija strukture pasov enostenskih ogljikovih nanocev je tako posledica energijskih pasov, ki so odvisni od kvantiziranih vrednosti  $p$  kot funkcije  $k_{\parallel}$ . Če te kvantizirane linije sekajo K točko ali ne, naredi ogljikovo nanocevko prevodno ali pa polprevodno [29].

### 3.3.1 Delitev enostenskih ogljikovih nanocevk glede na elektronske značilnosti

Glede na elektronske lastnosti lahko tako ločimo tri skupine enostenskih ogljikovih nanocevk:

a) Kovinske ali prevodne (Stolaste enostenske ogljikove nanocevke (ang. *armchair SWCNT*))

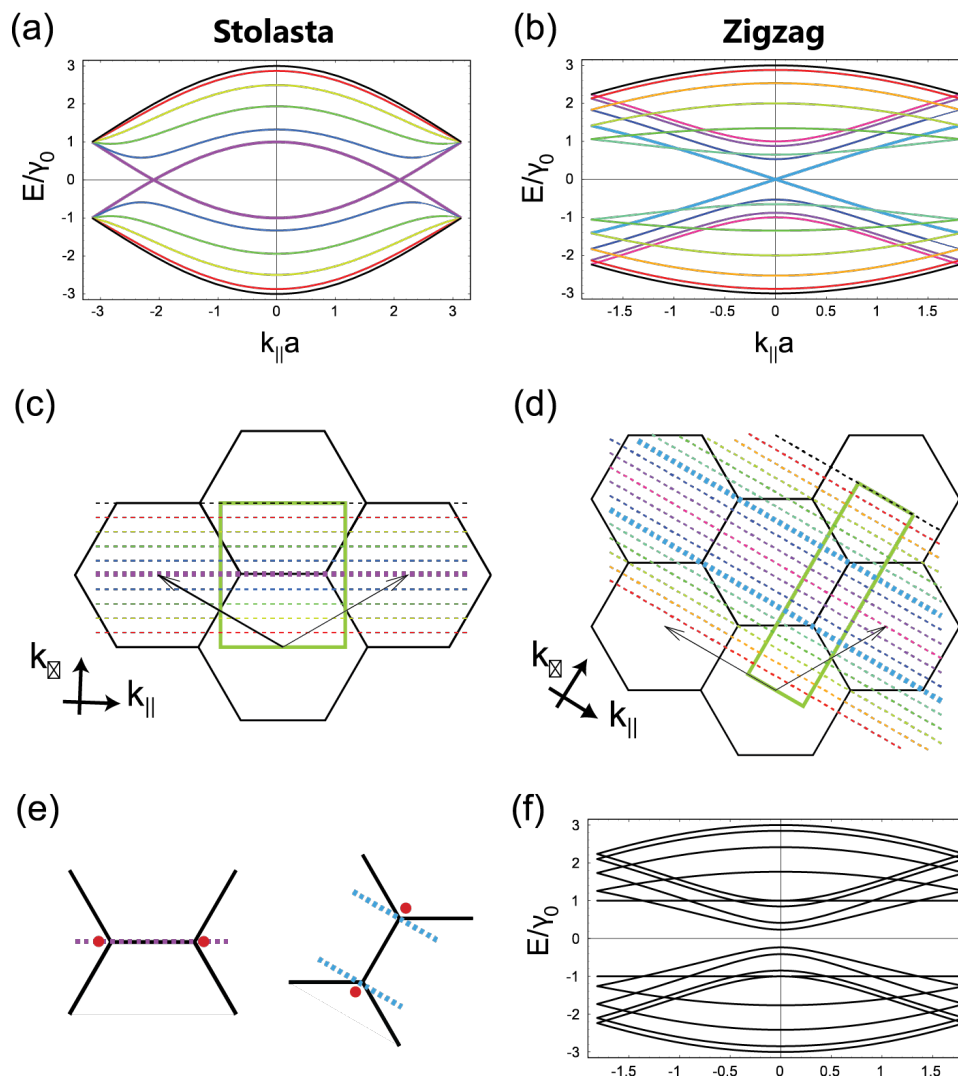
Te nanocevke, za katere bo vedno veljalo  $n - m = 0 = 3l, l \in \mathbb{Z}$  imajo kovinske lastnosti oz. so popolnoma prevodne, saj obstajata dva pasova, ki sekata nivo Fermijeve energije (Slika 5a). Vrnimo se ponovno v recipročni prostor, kjer vemo da oglišča šestkotnikov predstavljajo K točke in da se v teh K točkah valenčni ter prevodni pas grafena dotikata. Sedaj lahko narišemo kvantizirane linije. Opazimo, da ena izmed teh linij (krepka črtkana vijolična črta na sliki 5c) seka dve K točki, kar je razlog, da je stolasta enostenska ogljikova nanocevka prevodna. Omeniti še velja, da je degeneracija vseh pasov dvojna, z izjemo najvišjega prevodnega in pa najnižjega valenčnega pasu (črna črtkana kvantizirana linija) ter pa dveh pasov, ki sekata Fermijevo energijo (vijolična kvantizirana linija).

b) Polprevodne z majhno energijsko špranjo

Kot vidimo na sliki 5b, ki prikazuje strukturo pasov za zigzag enostensko ogljikovo nanocevko za katero je izpolnjen pogoj  $n - m = 3l, l \in \mathbb{Z}$ , bi pričakovali, da je prevodna, saj dva degenerirana pasova sekata Fermijev nivo oz. se ga dotikata. Če ponovno narišemo kvantizirane linije v recipročnem prostoru (Slika 5d), vidimo, da sta pasova, ki se dotikata na Fermijevem nivoju energije (krepka modra črtkana črta) dvakrat degenerirana. Vendar pri tem moramo poudariti, da je struktura pasov izračunana iz disperzijske relacije grafena, medtem ko imajo ogljikove nanocevke ukrivljenost okrog oboda, kar nekoliko modificira strukturo pasov s premikom točk K [39]. Vendar zakaj so tudi ob upoštevanju te ukrivljenosti mreže grafena stolaste enostenske ogljikove nanocevke še vedno popolnoma kovinske oz. prevodne? Odgovor tiči v tem, da se K točke v tem primeru premaknejo v smeri kvantiziranih linij. Na sliki 5e levo vidimo nove pozicije K točk in premik kvantiziranih linij. V primeru zigzag enostenskih ogljikovih nanocevk pa temu ni tako, saj se K točke premaknejo v smeri pravokotni na kvantizirane linije in zaradi tega kvantizirana linija ravno zgreši točko K, kar daje zigzag nanocevki neke vrste polprevodne značilnosti z majhno energijsko špranjo. Do podobnega premika K točk, ob upoštevanju cilindrične oblike oz. zvitosti grafenske mreže, pride tudi pri ostalih kovinskih oz. prevodnih zigzag nanocevkah in pa kiralnih prevodnih nanocevkah za katere velja  $n - m \cong 0 \pmod{3}$ . Efekt premika teh K točk je največji pri cevkah, ki imajo zelo majhen radij, saj je v tem primeru ukrivljenost grafenske plošče največja. Naša začetna trditev je sicer bila, da obstajajo prevodne  $n - m = 3l, l \in \mathbb{Z}$  in pa polprevodne  $n - m \neq 3l, l \in \mathbb{Z}$  ogljikove nanocevke. Ta trditev je še vedno do neke mere korektna, saj so energijske špranje v teh nanocevkah, ki so po tem pogoju kovinske sedaj pa polprevodne, nekaj deset meV, kar je relativno majhna vrednost napram pravim polprevodnikom [29].

c) Polprevodne z veliko energijsko špranjo  $n - m \neq 3l, l \in \mathbb{Z}$

V tem primeru se v recipročnem prostoru kvantizirane linije ne dotikajo K točk in niso v njihovi neposredni bližini (na sliki 5f vidimo, da noben pas ne seka Fermijevega nivoja). Energijska špranja za te nanocevke z izrazitimi polprevodnimi značilnostmi je reda velikosti 1 eV in prosta stanja pri nivoju Fermijeve energije ne obstajajo. Tudi v tem primeru ukrivljenost grafenske plošče vpliva na energijsko špranjo, vendar je ta efekt veliko manjši [29]. Če povzamemo, so stolaste enostenske ogljikove nanocevke skupina pravih kovinskih prevodnikov z dvema pasovoma, ki sekata nivo Fermijeve energije. Sprva kovinske zigzag enostenske ogljikove nanocevke in pa kiralne enostenske ogljikove nanocevke za katere velja  $n - m = 0 \pmod{3}$ , ob upoštevanju ukrivljenosti grafenske mreže postanejo polprevodne z zelo majhno energijsko špranjo. Zadnja skupina zigzag in pa kiralnih enostenskih ogljikovih nanocevk za katere  $n - m \neq 0 \pmod{3}$  pa imajo povsem polprevodne lastnosti z veliko večjo energijsko špranjo reda 1 eV. Energijska špranja je v teh primerih proporcionalna premeru, in sicer  $E_g \sim \frac{1}{d}$ , pri čemer  $d$  predstavlja premer nanocevke [31].



**Slika 5.** (a) Struktura pasov (5,5) stolaste enostenske ogljikove nanocevke. Vijolični pasovi sekajo Fermijev nivo energije zato kvantizirane linije v (c) sekajo K točke in omogočajo prevodnost električnega toka. (b) Struktura pasov (9,0) zigzag enostenske ogljikove nanocevke. Ima dva pasova, ki sta dvakratno degenerirana in prečkata Fermijev nivo energije, zato tudi dve modri črtkani črti v (d). (c) Črtkane kvantizirane linije v recipročnem prostoru (5,5) cevke, kjer vidimo, da vijolična črta seka K točke. Barve vseh kvantiziranih linij se ujemajo z barvami pasov v (a). (d) Podobno velja za (9,0) zigzag cevko. (e) Ko upoštevamo ukrivljenost grafenske mreže, se K točke iz oglišč šestkotnika premaknejo proti rdečim pikam, ki so narisane. Stolaste nanocevke zato ostanejo še vedno kovinske (levo), medtem ko zigzag nanocevke postanejo polprevodniki z majhno energijsko špranjo (desno). (f) Prikaz pasov za (8,0) zigzag cevko, kjer vidimo da noben pas ne seka Fermijevega nivoja in zato je ta cevka polprevodnik. Povzeto po [29].

### 3.4 Gostota stanj enostenskih ogljikovih nanocevk

Zaradi enodimenzionalne narave ogljikovih nanocevk, lahko gostoto stanj  $\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE}$  z  $dE = \frac{dE}{dk} dk$ , zapišemo kot

$$\rho(E) = \frac{dN}{dk} \frac{1}{\frac{dE}{dk}}. \quad (7)$$

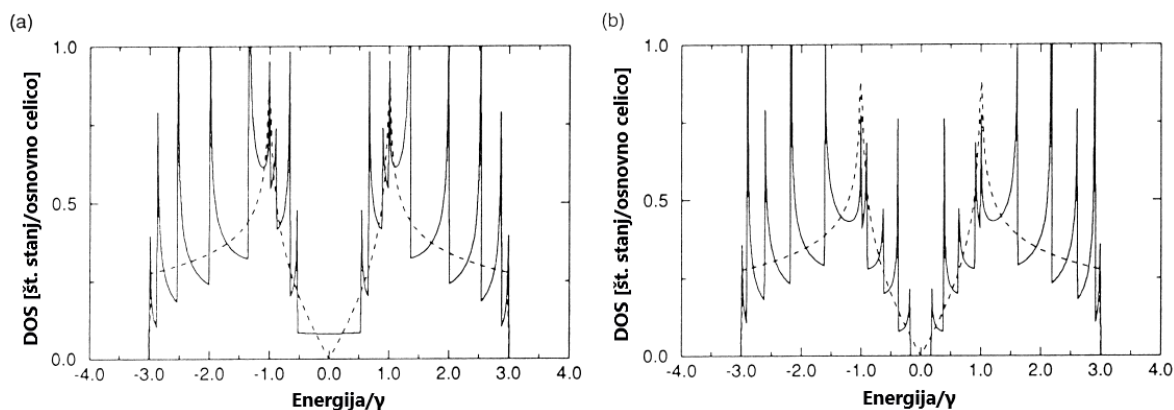
Če je odvod energije po valovnem vektorju enak nič ( $\frac{dE}{dk} = 0$ ), bo očitno gostota stanj divergirala. To je tudi poznano kot van Hove singularnost, ki se kaže kot singularnost na grafih gostote stanj v odvisnosti od energije. Ta singularnost nam predstavlja energijske nivoje pri katerih se elektroni nahajajo v orbitalah [18]. Na dveh grafih (Slika 6), ki prikazujeta gostoto energijskih stanj za kovinsko (a) in polprevodno (b) ogljikovo nanocevko, opazimo, da je v primeru kovinske ogljikove nanocevke, gostota stanj v bližini Fermijeve energije konstantna [25]. Energijske razlike med van



Hove singularnostmi lahko teoretično ocenimo z naslednjo enačbo

$$\Delta E = \frac{ka_{cc}t}{d}, \quad (8)$$

kjer  $a_{cc} = 0.144$  nm predstavlja najkrajšo razdaljo med sosednjima ogljikovima atomoma in  $t$  interakcijsko energijo med dvema najbližjima ogljikovima atomoma  $t = 2,8$  eV [32],  $d$  premer ogljikove nanocevke in  $k$  celoštevilsko konstanto. Vrednosti te konstante so lahko 2, 4 in 8 za prvo, drugo in tretjo van Hove singularnost v polprevodnih ogljikovih nanocevkah in 6 ter 12 za prvo in drugo van Hove singularnost v kovinskih nanocevkah [25].



**Slika 6.** Gostota stanj v odvisnosti od energije za (a) kovinsko enostensko ogljikovo nanocevko in (b) polprevodno ogljikovo nanocevko. Črtkana črta predstavlja gostoto stanj za dvodimenzionalno ploščo grafena. Ostri vrhovi na obeh grafih predstavljajo van Hove singularnosti. Povzeto po [40].

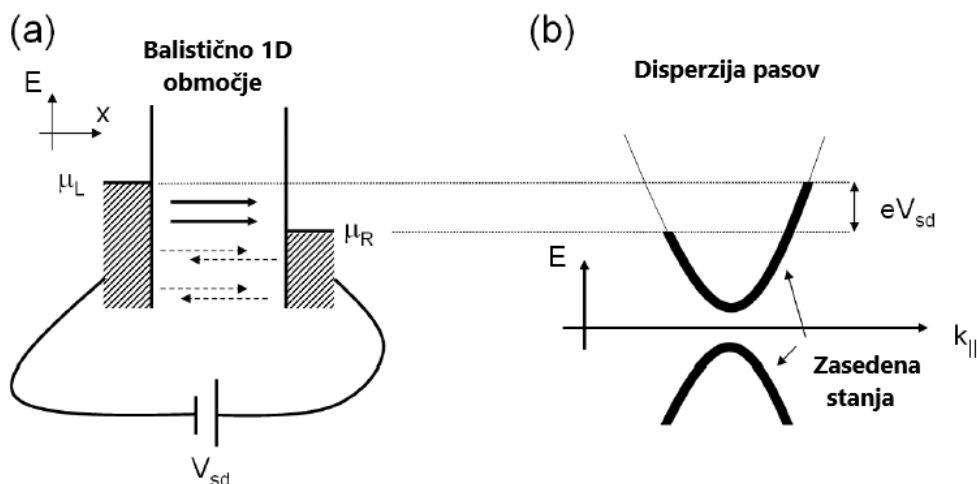
### 3.5 Kvantizirana prevodnost enostenskih ogljikovih nanocevk

Ko opazovani svet postaja vedno manjši, in sicer ko je povprečna prosta pot elektronov večja od sistema samega ( $l_m > L$ ), Ohmov zakon ne deluje več. Po tem zakonu bi naj prevodnost  $G = \frac{\sigma A}{L}$  za majhne dolžine vodnika  $L$ , šla proti neskončnosti, pri čemer  $\sigma$  predstavlja specifično prevodnost in  $A$  presek [41]. Pri velikostnih redih povprečne proste poti elektrona  $l_m$  več ni sipanja in prevodnik postane balistični. Po Ohmovem zakonu bi pričakovali, da je prevodnost zato neskončna, vendar se izkaže, da temu ni tako, še več, prevodnost v idealnih okoliščinah postane celoštevilski večkratnik števila  $\frac{e^2}{h}$ . Celó število pri tem pove, koliko enodimenzionalnih kanalov obstaja znotraj prevodnika. Upornost enega takega kanala z idealno transmisivnostjo je poznana kot kvantna upornost. Pri nizkih temperaturah se enostenske ogljikove nanocevke obnašajo kot balistični sistem [33, 34]. Kot bomo videli, kvantizirano upornost zlahka izpeljemo in prevedemo na primere enostenskih ogljikovih nanocevk [29].

Slika 7a predstavlja energijski diagram enodimenzionalnega balističnega prevodnika med dvema kontaktoma z napetostjo  $V_{sd}$ . Za lažji prikaz predpostavimo, da smo pri temperaturi  $T = 0$  K. Stanja na levi strani so tako zasedena vse do kemijskega potenciala  $\mu_l$  in stanja na desni strani vse do kemijskega potenciala  $\mu_r$ . Razlika med kemijskima potencialoma je tako  $eV_{sd} = \mu_l - \mu_r$ . Pod kemijskim potencialom  $\mu_r$  se doprinos k toku elektronov, ki potujejo iz desne proti levi in elektronov, ki potujejo iz leve proti desni, izniči. Seveda to velja ob predpostavki, da imamo idealna kontakta na katerih ni odboja. Zaradi tega imamo v našem sistemu  $\mu_l > E > \mu_r$  prisotne le elektrone, ki potujejo proti desni in zato

$$I = \int_{\mu_r}^{\mu_l} v(E) \left[ \frac{1}{2} d_{1D}(E) \right] dE. \quad (9)$$





**Slika 7.** (a) Diagram za izpeljavo kvantizirane prevodnosti v enodimenzionalnem balističnem kanalu. Tokovi iz desne proti levi in obratno se pod  $\mu_r$  izničijo. V primeru perfektnih kontaktov (ni odboja) je prevodnost za en enodimenzionalni spinsko degeneriran kanal podana kot  $G_0 = 2 \frac{e^2}{h}$ . (b) Disperzija pasov v primeru polprevodnika z kemijskim potencialom v prevodnem delu. Krepko označena dela pasov predstavljata zasedena k-stanja, kjer napetost povzroči premik elektronov v desno. V primeru kovine bi prišlo do enakega pojava [29]. Povzeto po [29].

Pri tem  $v(E) = \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk}$  predstavlja hitrost elektronov,  $d_{1D} = \frac{dn}{dE} = \frac{2}{\pi} \frac{dk}{dE} = \frac{4}{hv(E)}$ . Celotna enačba (9) je pomnožena s faktorjem  $\frac{1}{2}$ , saj so prisotni zgolj elektroni, ki potujejo v desno. Gostoto stanj smo našli kot število stanj na enoto dolžine  $n = 2 \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot 2k$ , pri čemer  $k$  predstavlja absolutno vrednost valovnega vektorja. Tok na novo lahko zapišemo sedaj kot

$$I = e \int_{\mu_r}^{\mu_l} v(E) \left[ \frac{1}{2} \frac{4}{hv(E)} \right] dE = \frac{2e}{h} (eV_{sd}). \quad (10)$$

Prevodnost vpeljemo kot  $G = \frac{I}{V_{sd}}$ . Za enodimenzionalni spinsko degeneriran kanal lahko tako končno zapišemo

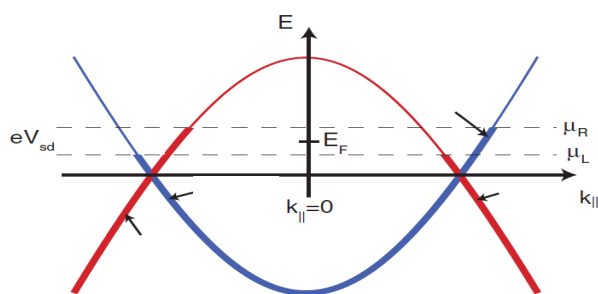
$$G_0 = 2 \frac{e^2}{h}. \quad (11)$$

Rezultat je sam po sebi zelo zanimiv, saj smo dobili zgornjo mejo za prevodnost enodimenzionalnega kanala, kar je v nasprotju z Ohmovim zakonom [37].

Slika 7b nam prikazuje disperzijo strukture pasov v polprevodniku v povezavi s sliko 7a. Napetost, ki je prislonjena na prevodnik, premakne stanje izven ravnotežja, kjer obstaja več elektronov, ki potujejo na desno ( $\frac{dE}{dk_{||}} > 0$ ) kot tistih, ki potujejo na levo ( $\frac{dE}{dk_{||}} < 0$ ). Fermijev nivo je izbran tako, da se v ravnotežju nahaja v prevodnem pasu. Enodimenzionalni pas, ki vsebuje tako desno in levo potujoče elektrone in seka Fermijev nivo na sliki 7b, imenujemo enodimenzionalni kanal. Vsak enodimenzionalni spinsko degeneriran kanal prispeva največ  $G_0$  k prevodnosti. Za zigzag enostenske ogljikove nanocevke je ta pas orbitalno dvakrat degeneriran, zato je maksimalna prevodnost  $G = 2G_0 = 4 \frac{e^2}{h}$ .

Struktura pasov za kovinsko stolasto enostensko ogljikovo nanocevko je prikazana na sliki 8. Tudi v tem primeru dva spinsko degenerirana pasova (modri in rdeč) sekata Fermijev nivo. V nasprotju s polprevodnimi nanocevkami sta ta pasova le spinsko degenerirana in ne dvakrat orbitalno degenerirana kot v primeru zigzag cev. Maksimalna prevodnost je zato, kljub temu da Fermijev nivo sekata dva pasova  $G = 2G_0$ .

Za vse tipe nanocev (kovinske in polprevodne) obstajata dva enodimenzionalna kanala v bližini Fermijeve energije, pri kovinskih sta ta dva pasova le spinsko degenerirana v primeru polprevodnih nanocev pa sta še dodatno orbitalno degenerirana. V primeru polprevodnih nanocev velja, da



**Slika 8.** Disperzija v primeru kovinske stolaste enostenske ogljikove nanocevke. Maksimalna prevodnost je v tem primeru  $G = 4 \frac{e^2}{h}$ . Krepko označena dela pasov predstavljata zasedena stanja. Povzeto po [29].

je Fermijev nivo energije bodisi v valenčnem bodisi v prevodnem pasu in zaradi tega imajo vse ogljikove nanocevke maksimalno prevodnost  $G = 2G_0 = 4 \frac{e^2}{h}$ .

V primeru, ko imamo opravka z neidealnimi kontakti in je prepustnost  $i$ -tega kanala podana s koeficientom transmisivnosti  $T_i$ , lahko skupno prevodnost zapišemo z Landaurerjevo formulo [42]

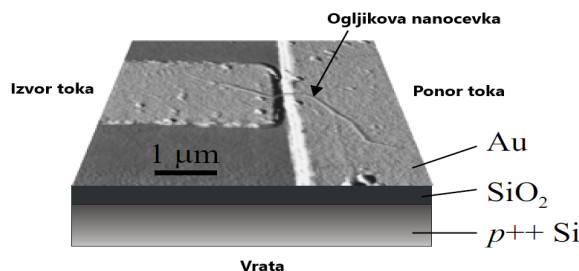
$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1} T_i, \quad (12)$$

kjer vsota teče po vseh enodimenzionalnih pasovih, ki sekajo Fermijev nivo energije.

#### 4. Meritve elektronskih lastnosti enostenskih ogljikovih nanocev

Če želimo eksperimentalno določiti elektronske lastnosti ogljikove nanocevke, jo moramo spraviti med dva kovinska kontakta oz. elektrodi. Za to sta možna dva različna pristopa. Kovinske elektrode lahko naparimo na ogljikovo nanocevko ali obratno. Najlažji način je ta, da ustvarimo množico razmetanih kontaktov in po sintezi ogljikovih nanocev na tem substratu poiščemo tiste primere, kjer dva kovinska kontakta prečka ena enostenska ogljikova nanocevka. Pri drugem načinu, kjer elektrode poskušamo napariti na ogljikovo nanocevko, obstaja večja verjetnost da nanocevke poškodujemo [44].

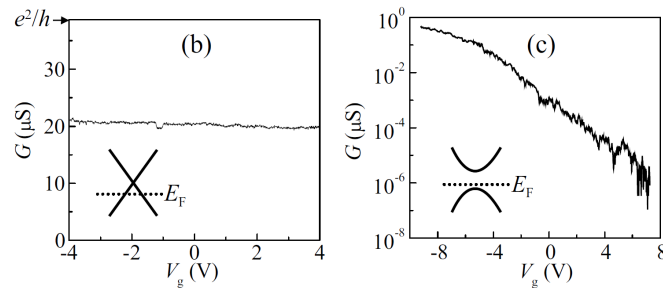
Za opravljanje meritev in določanje karakteristike (obstajajo tako prevodne kot polprevodne nanocevke) moramo uporabiti tudi vratno elektrodo (ang. *gate electrode*), za katero se v večini primerov vzame p++ dopiran silicijev substrat pod 0.3–1.0  $\mu\text{m}$  debelo plastjo silicijevega dioksida. Nastala naprava za določanje elektronske karakteristike tako predstavlja tranzistor na poljski pojav FET (ang. *field-effect transistor*) z izvorom (ang. *source*), ponorom (ang. *drain*) in vrati (ang. *gate*), katerih kanal predstavlja ogljikova nanocevka (Slika 9) [45].



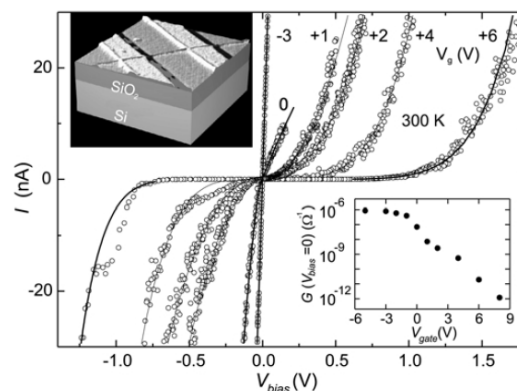
**Slika 9.** Slika naprave za določanje elektronskih lastnosti ogljikovih nanocev, posneta z mikroskopom na atomsko silo. Med izvorom in ponorom iz zlata se nahaja ogljikova nanocevka. Vse skupaj je nameščeno na substrat iz silicijevega dioksida. p++ dopiran silicij je uporabljen kot vrata. Povzeto po [46].

#### 4.1 Lastnosti pri sobni temperaturi

Kovinske in polprevodne ogljikove nanocevke se pri sobni temperaturi vedejo popolnoma različno. Za kovinske enostenske ogljikove nanocevke (Slika 10b) opazimo, da je prevodnost  $G$  več ali manj neodvisna od vratne napetosti  $V_g$ , medtem ko pri polprevodnih enostenskih ogljikovih nanocevkah (Slika 10c) velja, da se prevodnost  $G$  eksponentno spreminja z  $V_g$ . Meritve podkrepimo s teoretičnim dejstvom, da se pri kovinski ogljikovi nanocevki valenčni in prevodni pas sekata na nivoju Fermijeve energije (Slika 10b – vstavek levo spodaj) in spreminjanje napetosti  $V_g$  nima posebnega vpliva na elektrone v bližini Fermijeve energije  $E_f$ . Podobne meritve so bile izvedene tudi na drugih kovinskih enostenskih ogljikovih nanocevkah, kjer so se rezultati prevodnosti približali vrednosti  $3 \frac{e^2}{h}$ , pri tem  $\frac{e^2}{h} \sim 38,7 \mu\text{S}$ , kar ni daleč vstran od teoretične predpostavke maksimalne prevodnosti enostenske ogljikove nanocevke  $G = 4 \frac{e^2}{h}$  [46]. Pri polprevodnih ogljikovih nanocevkah (Slika 10c) še dodatno opazimo, da prevodnost narašča za negativne vrednosti  $V_g$  in pada za pozitivne. Razlog za tako obnašanje je v tem, da so večinski nosilci naboja vrzeli in ne elektroni ter se zato Fermijev nivo energije nahaja bližje valenčnemu kot prevodnemu pasu oz. v spodnjem delu energijske špranje (Slika 10c – vstavek levo spodaj) [47]. Takšnim tranzistorjem, ki kot kanal za vrata uporabljajo polprevodno ogljikovo nanocevko, pravimo molekularni tranzistorji oz. TUBEFET (ang. *nanotube transistor*) (Slika 11). Kot vidimo na glavnem grafu slike 11, ki prikazuje odvisnost toka  $I$  od bias napetosti  $V_{bias}$ , je za negativne vrednosti vratne napetosti  $V_g$  zveza linearna, za pozitivne pa ne. Z večanjem vratne napetosti se tudi napetost  $V_{bias}$ , pri kateri začne nanocevka prevajati električni tok, večja. To vse so značilnosti tranzistorja na poljski pojav (FET) [48].



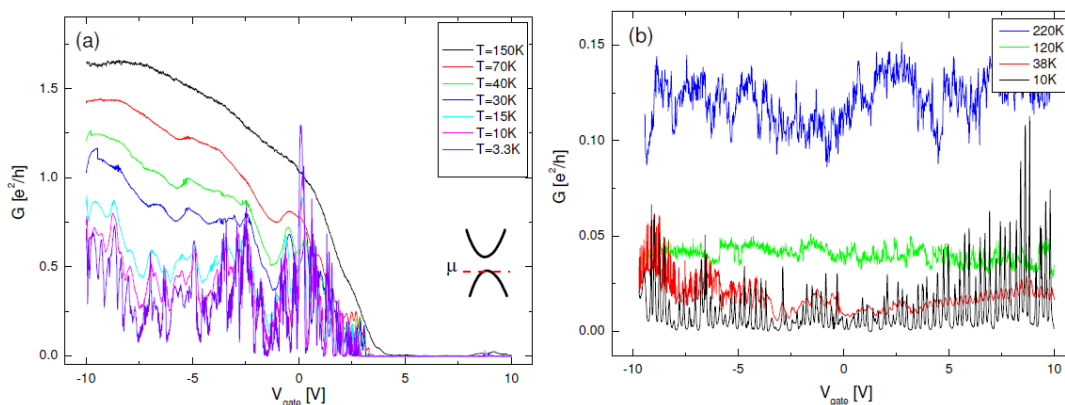
**Slika 10.** Prevodnost (b) kovinske in (c) polprevodne ogljikove nanocevke pri sobni temperaturi. Na vsakem grafu sta prikazana tudi valenčni in prevodni pas v bližini Fermijeve energije. Povzeto po [46].



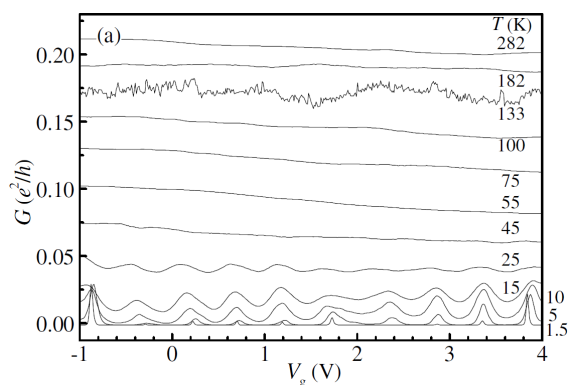
**Slika 11.** Nanocevski transistor (TUBEFET), glavni del predstavlja  $I-V$  karakteristiko zmerjeno v vakuumu pri 300 K za polprevodno ogljikovo nanocevko pri različnih vratnih napetostih  $V_g$ . Levi zgornji vložek je slika tranzistorja z mikroskopom na atomsko silo, kjer opazimo, da nanocevka leži na dveh elektrodah iz platine, substratu iz silicijevega dioksida in vratni elektrodi iz silicija. Desni spodnji vložek predstavlja izmerjeno prevodnost v odvisnosti od vratne napetosti. Povzeto po [46].

## 4.2 Lastnosti kovinskih enostenskih ogljikovih nanocevk pri nizkih temperaturah

Če najprej pogledamo odvisnost prevodnosti od vratne napetosti za različne temperature pri polprevodni enostenski ogljikovi nanocevk (Slika 12a), opazimo, da pri nizkih temperaturah, predvsem za  $T = 3.3$  K, prihaja do močnih oscilacij ter da prevodnost več ni tako "lineararno" pogojena z napetostjo. Kljub temu pa še vedno velja, da so večinski nosilci električnega toka vrzeli (p-tip), saj prevodnost narašča z večanjem vratne napetosti v negativno stran, hkrati pa opazimo, da za pozitivne vrednosti  $V_g > 4V$ , Fermijev nivo energije pade med valenčni ter prevodni pas ( $G = 0$  S) in prav zaradi tega lahko polprevodne ogljikove nanocevk uporabljamo kot tranzistorje na poljski pojav (FET) [29]. Pri kovinski enostenski ogljikovi nanocevk (Slika 12b) pa velja, da je prevodnost več ali manj konstantna, vendar se pri nižjih temperaturah prav tako pojavijo oscilacije. To še lepše opazimo, če iz meritev odstranimo časovne oscilacije prevodnosti, ki so posledica merilnega šuma (Slika 13 – šum ni odstranjen le pri  $T = 133$  K). Vidimo, da je prevodnost za temperature večje od 25 K relativno konstantna, več kot očitne pa so oscilacije pri temperaturah manjših od 10 K. Razlog za te oscilacije in periodičnega ponavljanja ničelne prevodnosti tiči v Coulombovi blokadi [46]. Pri tako nizkih temperaturah je namreč termična energija manjša od energije potrebne za nabitje ( $k_b T < \frac{e^2}{2C}$ ,  $C$  predstavlja kapaciteto) [49].



**Slika 12.** Eksperimentalno določena odvisnost prevodnosti od vratne napetosti za različne temperature v primeru (a) polprevodne in (b) kovinske enostenske ogljikove nanocevk. Povzeto po [29].



**Slika 13.** Odvisnost prevodnosti od vratne napetosti za različne temperature z odstranjenim merilnim šumom (razen pri  $T = 133$  K) za primer kovinske enostenske ogljikove nanocevk. Povzeto po [46].

## 5. Zaključek

Ogljikove nanocevke predstavljajo fascinantno manifestacijo kvantne mehanike, saj lahko z eksperimentalnimi meritvami potrdimo teoretične napovedi, ki izhajajo iz preproste grafenske mreže zvite v cilinder [46]. Že sam način zvijanja oz. izbira kiralnega vektorja določa, ali bo ogljikova nanocevka prevodna ali polprevodna [25]. Ker so ogljikove nanocevke izjemno majhnih dimenzij, za popis prevodnosti več ne moremo uporabiti Ohmovega zakona [41], temveč pride v poštev balistični transport, za katerega velja, da je prevodnost kvantizirana in pri enostenskih ogljikovih nanocevkah tudi omejena z zgornjo mejo  $G = 2G_0 = 4\frac{e^2}{h}$ , ki je teoretično enaka tako za prevodne, kakor tudi za polprevodne enostenske ogljikove nanocevke [29, 33, 34]. Seveda pa je obnašanje pri meritvah prevodnosti od vratne napetosti s pomočjo naprav, ki so sestavljene kot tranzistor na poljski pojav (FET) za prevodne in polprevodne ogljikove nanocevke povsem drugačno. Pri sobnih temperaturah tako velja, da je prevodnost kovinskih enostenskih ogljikovih nanocevk relativno konstantna, za polprevodne pa opazimo eksponentno padajoči trend [46]. Za izjemno nizke temperature (pod  $\sim 10\text{K}$ ) opazimo pri konkretnih eksperimentalnih meritvah oscilacije in periodično ponavljanje ničelne prevodnosti, kar je posledica Coulombove blokade [49].

Ker so ogljikove nanocevke pokazale zelo obetavne elektronske lastnosti, so se pojavile tudi številne nove možnosti aplikacije. V nasprotju s standardnimi polprevodniki, lahko iz enostenskih ogljikovih nanocevk sestavimo *ambipolarne* tranzistorje na poljski pojav (FET), kjer k prevodnosti prispevajo tako elektroni kakor tudi vrzeli [50]. S primerno velikimi *bias* napetostmi med izvorom in ponorom, lahko elektrone in vrzeli simultano injiciramo na dva nasprotna konca enostenske ogljikove nanocevke, kar povzroči pojav elektrolumiscence, ki se aplicira v proizvodnji LED diod. Dodatno prednost predstavlja tudi dejstvo, da je emitirana svetloba močno polarizirana v smeri simetrijske osi nanocevke in ima karakteristično energijo, ki je odvisna od radija ter kiralnosti oz. vrste enostenske ogljikove nanocevke. Tranzistorje na poljski pojav iz enostenskih ogljikovih nanocevk lahko tako uporabljamo kot enostavne tranzistorje (za digitalna logična vezja) ali pa izvore fotonov oz. svetlobe (LED diode) [51].

Električno prevodnost ogljikovih nanocevk pa lahko uporabimo tudi na veliko večji skali, in sicer pri proizvodnji polimernih materialov za katere si želimo, da bi prevajali električni tok. Z vgradnjo oz. dodatkom ogljikovih nanocevk v polimerne matrike lahko na zelo preprost način dosežemo plastike, zmožne prevajanja električnega toka. Volumski delež ogljikovih nanocevk je pri tem lahko presenetljivo majhen ( $\sim 0.1\%$ ) [52], z večanjem tega deleža, pa lahko obenem povečamo tudi mehansko trdnost. Za konec še povejmo, da ogljikove nanocevke lahko služijo tudi kot biokemični senzorji, kjer ne potrebujemo tako velikega števila tranzistorjev na poljski pojav (FET), lahko pa jih uporabimo tudi kot vir izsevanih elektronov, ki ob trku s kovino povzročijo nastanek rentgenskih žarkov. Naprave, ki jih tako pripravimo so lahko izjemno majhne, energijsko varčne in prenosljive. Izdelujejo se za različne namene, vse od biomedicinskega slikanja, doseganja varnosti na letališčih in pa do raziskovanja vesolja [53].

## 6. Zahvala

Za pomoč in nasvete pri pisanju članka bi se rad zahvalil mentorju prof. dr. Denisu Arčonu.

## LITERATURA

- [1] C.R. Martin, Science 266, 1961 (1994).
- [2] R.F. Service, Science 294, 2442 (2001).
- [3] M. Turner, V.B. Golovko, O.P.H. Vaughan, P. Abdulkin, A.B. Murcia, M.S. Tikhov, B.F.G. Johnson, R.M. Lambert, Nature 454, 981–983 (2008).
- [4] M. Law, J. Goldberger, P. Yang, Ann. Rev. Mater. Res. 34, 83 (2004).
- [5] Y.S. Zhang, K. Yu, D.S. Jiang, Z.Q. Zhu, H.R. Geng, L.Q. Luo, Appl. Surf. Sci. 242(1–2), 212 (2005).

- [6] R.H. Baughman, C.X. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D.D. Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* 284(5418) 1340 (1999).
- [7] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* 294(5545) 1317 (2001).
- [8] H.W.Ch. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, *Science* 293(5527), 76 (2001).
- [9] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom and H.J. Dai, *Nature* 424, 654 (2003).
- [10] E.T. Thostenson, Z.F. Ren, T.W. Chou, *Comp. Sci. Technol.* 61, 1899 (2001).
- [11] S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.* 84, 4613 (2000).
- [12] S.Y. Moon, W. Song, N. Kim, J.S. Lee, P.S. Na, S.G. Lee, J.W. Park, M.H. Jung, H.W. Lee, K. Kang, C.J. Lee, J. Kim, *Nanotechnology* 18, 234201 (2007).
- [13] Nanomaterials <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanomaterials> (2.5.2017).
- [14] Mean free path [https://en.wikipedia.org/wiki/Mean\\_free\\_path](https://en.wikipedia.org/wiki/Mean_free_path) (2.5.2017).
- [15] Ohm's law <https://en.wikipedia.org/wiki/Ohmslaw> (3.5.2017).
- [16] Ballistic conduction [https://en.wikipedia.org/wiki/Ballistic\\_conduction](https://en.wikipedia.org/wiki/Ballistic_conduction) (4.5.2017).
- [17] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363, 603 (1993).
- [18] A. Stetter, J. Vancea and C. Back, *Phys. Rev. B* 82, (2010).
- [19] P. Harris, *Carbon Nanotubes And Related Structures* (New York, Cambridge, UK, 1999).
- [20] X. Blase, X. Lorin, E. Benedict, L. Shirley, S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* 72, 1878 (1994).
- [21] S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer and M. Kappes, *Carbon* 40, (2002).
- [22] C. Kiang, *J. Phys. Chem. A* 104, (2000).
- [23] J. Elliott, J. Sandler, A. Windle, R. Young and M. Shaffer, *Phys. Rev. Lett.* 92, (2004).
- [24] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354: 56 (1991).
- [25] CNT Structure, Electronic, and Transport Properties <https://www.ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/mavt/robotics-n-intelligent-systems> (7.5.2017).
- [26] J. Charlier, X. Gonze and J. Michenaud, *Phys. Rev. B* 43, (1991).
- [27] C. Bena and G. Montambaux, *New Journal Of Physics* 11, (2009).
- [28] A. Godoy, Z. Yang, U. Ravaioli, F. Gamiz, *J. Appl. Phys.* 98, 013702 (2005).
- [29] K. Grove-Rasmussen, Ph.D. thesis (University of Copenhagen, 2006).
- [30] C. Leonardo de Camargo, Ph.D. Thesis (The University of British Columbia, 2006).
- [31] B. Sherigara, W. Kutner and F. D'Souza, *Electroanalysis* 15, (2003).
- [32] S.D.M. Brown, P. Corio, A. Marucci, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, K. Kneipp, *Phys. Rev. B* 61, R5137 (2000).
- [33] W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham, and H. Park, *Nature* 411, 665 (2001).
- [34] C. T. White and T. N. Todorov, *Nature* 411, 649 (2001).
- [35] Chirality and symmetry of Nanotube <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/chirality.html> (15.5.2017).
- [36] R. Setton, *Carbon* 33, (1995).
- [37] A defect controls transport in graphene <http://physics.aps.org/articles/v4/25> (12.5.2017).
- [38] Brilluin zone <http://www.hindawi.com/journals/jnt/2011/471241/fig3/> (12.5.2017).
- [39] L. Balents and M. Fisher, *Phys. Rev. B* 55, (1997).
- [40] J. Morris and K. Iniewski, *Graphene, Carbon Nanotubes, And Nanostructures* (CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2013).
- [41] Ohm's Law [https://en.wikipedia.org/wiki/Ohm%27s\\_law](https://en.wikipedia.org/wiki/Ohm%27s_law) (10.5.2017).
- [42] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, ISBN, 0-52-141604-3, 1995).
- [43] M. Biercuk, N. Mason, J. Martin, A. Yacoby and C. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* 94, (2005).
- [44] S. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker: *Nature* 386, 474 (1997).
- [45] W. Krätschmer, *Fullerenes, Nanotubes And Carbon Nanostructures* 22, (2014).
- [46] J. Nygard, D. Cobden, M. Bockrath, P. McEuen, P. Lindelof, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 69, 297 (1999).
- [47] J.W.G.Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker: *Nature* 391, 59 (1998).
- [48] S. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker: *Nature* 393, 49 (1998).
- [49] Coulomb blockade [https://en.wikipedia.org/wiki/Coulomb\\_blockade](https://en.wikipedia.org/wiki/Coulomb_blockade) (17.5.2017).
- [50] P. Avouris, *Physics World* 20, (2007).
- [51] G. T. Wu et al., *J. Electrochem. Soc.* 146, 1696 (1999).
- [52] A. Star, T. R. Han, V. Joshi, J. C. P. Gabriel, G. Gruner, *Advanced Materials* 16, 2049 (2004).
- [53] P. Collins, M. Arnold and P. Avouris, *Cheminform* 32, (2010).