

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FIZIČKI FAKULTET

Saša S. Dmitrović

**ELEKTRONSKE I OPTIČKE  
OSOBINE DEFORMISANIH  
GRAFITNIH I HELIKALNIH  
NANOTUBA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICS

Saša S. Dmitrović

**ELECTRONIC AND OPTICAL  
PROPERTIES OF DEFORMED  
GRAPHITIC AND HELICAL  
NANOTUBES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013.

**Mentor:** dr Ivanka Milošević, redovni profesor

Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

**Članovi komisije:** dr Ivanka Milošević, redovni profesor

Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

dr Milan Damnjanović, redovni profesor

Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

dr Zoran Radović, redovni profesor

Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

dr Zoran V. Popović, naučni savetnik

Instituta za fiziku

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

*Ovaj teza je urađena na katedri za Kvantnu i matematičku fiziku, u Nanolab grupi, Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu, pod rukovodstvom prof. dr. Ivanke Milošević, koja je ujedno inicirala i vodila rad na drugom delu teze. Rad na prvom delu teze pokrenut je i vođen od strane prof. dr. Milana Damnjanovića.*

*Zahvaljujem se profesorima Ivanki Milošević i Milanu Damnjanoviću na razumevanju, svesrdnoj pomoći i ogromnom strpljenju. Zahvalnost dugujem i prof. dr. Tatjani Vuković na izdašnoj pomoći prilikom izrade ove teze, posebno u fazi publikovanja rezultata. Rezultati iz drugog dela teze ne bi bili mogući bez saradnje sa kolegom Zoranom P. Popovićem na čemu mu se ovom prilikom zahvaljujem. Kolegi doc. dr. Božidaru Nikoliću se zahvaljujem na korisnim diskusijama u vezi sa temom prvog dela teze. Konačno, dugujem zahvalnost i najmlađim članovima Nanolab grupe na podršci.*

# ELEKTRONSKE I OPTIČKE OSOBINE DEFORMISANIH GRAFITNIH I HELIKALNIH NANOTUBA

## REZIME

### Motivacija

U ovoj tezi su prezentovani rezultati iscrpne analize elektronskih i optičkih osobina dva tipa ugljeničnih nanotuba. Prvi deo se odnosi na homogenu deformisane jednoslojne ugljenične nanotube (tj. grafitne nanotube), dok su u drugom delu rezultati za nedeformisane i podužno istegnute helikalne ugljenične nanotube. Konfiguracije nedeformisanih grafitnih nanotuba su dobro poznate: sa izuzetkom tuba jako malog dijametra, odgovara grafenskoj ravni urolovanoj na specifičan način. Sa druge strane, možemo smatrati da su helikalne nanotube rezultat periodičnog umećanja sedmougaoih i petougaoih defekata u grafensku rešetku, što prouzrokuje njihovu karakterističnu helikalnu morfologiju. Od svih nanomaterijala baziranih na ugljeniku ove nanotube imaju najsluženiju i najraznovrsniju strukturu. Pored tri "globalna" geometrijska parametra, koje je moguće direktno meriti u ogledima, postoje i "lokalni" parametri koji opisuju položaj defekata unutar monomera. Zbog toga se kod ovog tipa tuba očekuju i raznovrsnije elektronske osobine. U tezi je razmotren uticaj globalnih i lokalnih parametara, kao i moguće modifikacije elektronskih osobina pomoću mehaničkih napona.

Kod nanotuba efekti deformacionog sprejanja na fizičke osobine nisu do sada sistematski analizirane. Za uspešnu primenu u različitim nano-elektromehaničkim uređajima detalno poznavanje efekata deformacionog sprejanja je od velike važnosti. Tendencija smanjivanja mehaničkih i elektronskih uređaja ka nanometarskoj skali, nameće potrebu za izradom efikasnih senzora za merenje i kontrolu ponašanja odgovarajućih nanouređaja. Postojeće mikrosenzore je nemoguće skalirati na nanodimenzije, a da ne dođe do drastičnog smanjenja dinamičkog opsega senzora. U cilju prevazilaženja prepreke nametnute skaliranjem 3D materijala, potrebno je razmotriti mogućnosti primene inherentnih 2D materijala, posebno onih baziranih na kompozitnim filmovima od grafitnih nanotuba kod kojih efekti skaliranja daleko

manje utiču na promenu karakteristika.

### **Metod**

U svrhu proučavanja deformacionog sprezanja razvijena je simetrijski adaptirana procedura relaksacije. Na taj način, primenom ukupne grupe simetrije razmatranog sistema, relaksacija je primenjena na model beskonačno dugačke tube, a broj nezavisnih parametara relaksacije je minimiziran. Za unapred definisanu deformaciju, optimalne deformisana konfiguracija nanotube je određena molekularno-dinamičkom procedurom koja je zasnovana na minimizaciji Brenner-Tersovljevog potencijala po ostalim parametrima. Elektronske zone su izračunate primenom metoda funkcionala gustine jake veze (DFTB) sa primenom ukupne simetrije i implementiranog u program POLSym. Optičke funkcije odziva se računaju u aproksimaciji nasumične faze vremenski zavisne teorije perturbacije i u jedno-elektronskoj slici. Kod helikalnih nanotuba, primenjen je modifikovani model topoloških koordinata za dobijanje inicijalnih konfiguracija. Nakon toga, molekularno-dinamičkom i DFTB relaksacijom, dobija se konačna optimalna konfiguracija. Variranjem parametara grafa, dobijen je veliki uzorak različitih helikalnih nanotuba. To je omogućilo iscrpnu analizu uticaja parametara tuba na elektronska i optička svojstva kao i poređenje osobina helikalnih nanotuba sa osobinama grafitnih nanotuba sa najpribližnijom lokalnom konfiguracijom.

Opisani metod omogućava sistematsku analizu relaksiranih struktura za svaku specifičnu nedeformisanu ili homogenu deformisanu nanotubu, kao i efikasni naknadni proračun i analizu elektronskih svojstava: elektronskih zona, van Hov singulariteta u elektronskoj gustini stanja (DOS) i optičke provodnosti.

### **Rezultati**

Detaljna analiza deformacionog sprezanja je sprovedena za sve uvrnute i/ili podužno istegnute jednoslojne nanotube sa dijametrom manjim od 1.3 nm. Dobijeni rezultati pokazuju visok stepen sprezanja deformacija i njihovu veliku zavisnost od dijametra i kiralnog ugla. Za svaku relaksiranu deformisanu konfiguraciju grafitne nanotube, izračunate su elektronske osobine. Dobijeni rezultati su potvrdili da pri malom primenjenom naponu elektronske zone nanotuba kvalitativno zavise od  $n_1 - n_2 \pmod{3}$ . Dato je poređenje sa prethodnim istraživanjima koja nisu uzimala u obzir efekte deformacionih sprezanja. Evidentno je da sprezanje dovodi do znatno sporije promene elektronskih zona usled primenjenog napona (izračunati energetski procepi su i do 50% manji). Takođe, smanjen je opseg energija mogućih optičkih

apsorpcionih maksimuma. Ipak, prilikom torzije, i dalje je moguće postići apsorpciju na proizvoljnoj optičkoj frekvenciji. Razmatren je uticaj pojedinih indukovanih relaksacionih (tj. deformacionih) parametara na elektronske zone. Zaključeno je da je od svih indukovanih deformacija, za promenu energija elektronskih stanja relevantna indukovana podužna "dimerizacija" (tj. odgovarajuća promena  $z$  koordinate predstavnika orbite).

Kod helikalnih nanotuba, rezultati ukazuju da postoji pet osnovnih tipova elektronskih zona. Pored tipova zastupljenih i kod grafitnih nanotuba, postoje i poluprovodne sa indirektnim procepom, kao i semimetalne, okarakterisane velikom gustinom stanja u blizina Fermijevog nivoa. Ustanovljeno je da je pojava indirektnog procepa posledica asimetrije zona oko Fermijevog nivoa koja se može objasniti kao posledica nehomogenih lokalnih deformacija. Variranjem položaja defekata u odnosu na spoljašnji i unutrašnji rub tube, utvrđeno je da se semimetalne zone javljaju u slučaju kada su petougaoi defekti dovoljno odmaknuti od spoljašnjeg, a sedmougaoe dodiruju unutrašnji rub. Analizom doprinosa pojedinačnih atomskih orbitala u izračunatim svojstvenim funkcijama zaključeno je da kod stanja sa maksimalnom energijom u valentnoj zoni, dominantan doprinos daju orbitale atoma sa unutrašnjeg ruba nanotube. Kod stanja sa minimalnom energijom u provodnoj zoni, dominantan je doprinos orbitale sa spoljašnjeg ruba. Prilikom aksijalnog istezanja helikalnih nanotuba ustanovljena je stabilnost kvazi i semimetalnih svojstava kao i nestabilnost poluprovodnih, kod kojih dolazi do zatvaranja procepa. Sa druge strane, na optičkim frekvencijama važi obratno, istezanje dovodi do značajnih promena u optičkoj provodnosti samo kod metalnih tuba. Za potrebe analize elektronskih i optičkih osobina helikalnih nanotuba, razmotren je jednostavniji, heksagonalni model: helikalne konfiguracije su dobijene prostim "navlačenjem" cilindrične tube na heliks (tj. interpretiranjem cilindričnih koordinata obične tube kao helikalnih koordinata za unapred definisani heliks). Ovaj model nije mehanički stabilan, ali je omogućio nezavisnu analizu uticaja globalnih parametara helikalnih nanotuba na elektronske osobine.

Konačno, sprovedena je analiza grafitnih i helikalnih nanotuba sa stanovišta potencijalne primene nanotuba kao piezootpornih senzora. U tu svrhu su izračunati kalibracioni faktori nanotuba iz različitih klasa i različitog ponašanja prilikom podužne deformacije. Pokazan je znatan uticaj deformacionih sprežanja na kalibracioni faktor kod jednoslojnih nanotuba, dok je kod helikalnih dobijena velika raznovrsnost

ponašanja pri deformaciji kao i da među njima postoji znatan broj kandidata za izradu piezo senzora velikog dinamičkog opsega.

KLJUČNE REČI: Jednoslojne ugljenične nanotube, helikalne nanotube, deformaci-  
ona sprezanja, elektronske osobine, optička provodnost, piezootpornost

NAUČNA OBLAST: Fizika

UŽA NAUČNA OBLAST: Fizika kondenzovanog stanja materije

UDK BROJ: 538.9



# ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF DEFORMED GRAPHITIC AND HELICAL NANOTUBES

## SUMMARY

### **Motivation**

Results of the comprehensive study of electronic and optical properties of two types of carbon nanotubes are presented in this thesis. First part considers homogeneously deformed single-wall carbon nanotubes (i.e. graphitic nanotubes), while the second one contains results for non-deformed and uniaxially strained helically coiled carbon nanotubes. Configurations of non-deformed single-wall carbon nanotubes are well known: with exception of extremely narrow tubes, it corresponds to specifically rolled up graphene plane. On the other hand, helically coiled carbon nanotubes can be understood as the result of periodic insertion of heptagonal and pentagonal defects in graphene lattice which results in their characteristic helical morphology. Among all carbon based nanomaterials, these tubes have the most complex and most diverse structures. Besides three "global" geometric parameters of helical coil, which can be directly measured in experiments, there are a number of "local" parameters that describe position of defects within the monomer. Therefore, more diverse electronic properties are expected for these type of tubes. Influence of global and local parameters and possible modification of electronic properties by mechanical stress are addressed in this research study.

For the nanotubes effects of strain coupling on its physical properties has not been systematically analyzed. For successful application in various nano-electromechanical devices, detailed knowledge of effects of strain coupling on electronic and optical properties are of the most importance. The tendency of decreasing mechanical and electronic devices to the nanometer scale, imposes need to develop effective sensors to measure and control the behavior of various nanodevices. However, without a drastic reduction of the basic characteristics of the existing micro-sensors it is impossible to scale them down to nanodimension. In order to overcome the barriers

imposed by scaling of 3D materials, it is necessary to consider the possible application of inherent 2D materials, especially those based on composite films of carbon nanotubes where the change in characteristics are far less affected by scaling.

### **Method**

In order to study deformation coupling, symmetry adapted relaxation procedure has been developed. By implementing the full symmetry group of the considered homogeneous deformed nanotube, relaxation is applicable to the model of infinitely long tube, while the number of independent relaxation parameters is reduced to minimum. For the fixed applied strain, optimal deformed configurations were determined by molecular dynamic procedure based on minimization of Brenner-Tersoff potential over the remaining variable parameters. Next, the electronic properties are calculated by POLSym code implementing DFTB and the full symmetry of the system. Finally, for computing the optical response function the random phase approximation within the time-dependent perturbation theory is applied.

For helical nanotubes, modified model of topological coordinates is used to obtain the initial configurations. Next, molecular dynamic and density functional tight binding method (DFTB) relaxations are applied in order to get final optimal configuration. Large sample of different helically coiled nanotubes is achieved by varying the parameters of the graph. This enables exhaustive analysis of the impact of parameters on tube's electro-optical properties and comparison with the properties of single-wall nanotube which has the most similar local configuration.

Described method enables systematic analysis of relaxed structure for each specific non-deformed or homogeneous deformed nanotube, as well as efficient subsequent calculation and analysis of electronic properties: electronic band gap, van Hove singularities in the electronic density of states (DOS) and optical conductivity.

### **Results**

Detailed analysis of strain coupling is performed for all twisted or uniaxially strained single-wall carbon nanotubes with a diameter less than or equal to 1.3 nm. Obtained results show a high degree of deformation coupling highly sensitive on diameter and chiral angle. For each relaxed deformed structure of SWCNT, electronic properties are calculated. Results have confirmed that qualitatively effects of applied small strain on nanotube's electronic band gap depends on  $n_1 - n_2 \pmod{3}$ . Comparison with previous studies which do not include strain coupling is given. It is evident that coupling leads to much slower modification of electronic bands due

to the applied strain. For example, calculated electronic gap is up to 50% smaller. Also, it reduces the range of the possible energies of optical absorption maximum. However, by twisting the armchair tubes it is still possible to achieve the absorption on arbitrary optical frequency. Next, the effects of each individual relaxation parameter on electronic bands is examined. It turned out that among induced strains, longitudinally induced dimerization (i.e. corresponding to the change of the  $z$  coordinate of the orbit representative) is responsible for the observed effect.

In case of helically coiled nanotubes, results show that there are five main types of electronic bands. In addition to there types of bands present in graphitic tubes, there are tubes which are semiconductors with indirect gap and those which are semi-metallic with high density of states near the Fermi level. The origin of indirect gap lies in band asymmetry around the Fermi level which can be explained as a result of inhomogeneous local deformation. By varying the position of defects, it was found that semi-metallic bands occur when the pentagonal disclinations are at a considerable distance from the outer edge, while heptagonal ones touch the inner equator. Analysis of the contribution of individual atomic orbitals in the calculated eigenstates shows that for states with a maximum energy in the valence band, the dominant contribution comes from the atoms at the inner edge. On the other hand, for states with minimal energy in the conductance band main contribution is from atoms at the outer edge. Tensile strain applied to a quasi and semimetal coiled nanotube does not change its conducting properties. However, axial stretching of semiconductor tube leads to closing of the electronic gap. At optical frequencies stretching has the opposite effect: significant changes in the optical conductivity occur only in metallic tubes. In order to analyze the electronic and optical properties of helically coiled nanotubes, a simpler hexagonal model is considered: configuration of coiled tube is obtained by simple pulling of cylindrical tube on the helix (i.e. by interpretation of ordinary cylindrical coordinates of the tube, as a helical coordinates for a predefined helix). This model is not mechanically stable, but allows independent analysis of the impact of global parameters of helically coiled nanotube on their electronic properties.

Finally, potential applications of nanotubes as a piezoresistive sensors is addressed. For this purpose the calibration factors of nanotubes from different classes and different behavior under the applied axial strain are calculated. For single-wall nanotubes strong effect of strain coupling is found, while large diversity of behavior is

observed in case of coiled tubes. Among them, there are a considerable number of candidates for making the piezoelectric sensors with large dynamic range.

**KEYWORDS:** Single-wall carbon nanotubes, helically coiled carbon nanotubes, strain couplings, electronic properties, optical conductivity, piezoresistivity

**SCIENTIFIC FIELD:** Physics

**SCIENTIFIC DISCIPLINE:** Condensed matter physics

**UDC NUMBER:** 538.9

# Sadržaj

Uvod	1
<b>1 Homogene deformacije ugljeničnih nanotuba</b>	<b>4</b>
1.1 Deformacije kod nanotuba	5
1.2 Simetrije nanotuba	7
1.3 Relaksacioni parametri	9
1.4 Deformaciona sprezanja	12
1.4.1 Deformacije indukovane torzijom	12
1.4.2 Deformacije indukovane istezanjem	16
1.4.3 Komentar o radijalnim deformacijama	21
<b>2 Elektro-optičke osobine deformisanih nanotuba</b>	<b>22</b>
2.1 Model Yanga i Hana	23
2.2 Rezultati	29
2.2.1 Uticaj istezanja na elektro-optičke osobine	30
2.2.2 Uticaj torzije na elektro-optičke osobine	34
2.2.3 Uticaj deformacionog sprezanja	38
<b>3 Struktura, simetrija i topologija helikalnih nanotuba</b>	<b>43</b>
3.1 Otkriće i sinteza helikalnih tuba	43
3.2 Geometrija i topologija helikalnih ugljeničnih nanotuba (HUNT)	45
3.2.1 Geometrija helikalne tubularne površi	46
3.2.2 Heksagonalni model HUNT	50
3.2.3 Topologija HUNT i nanotorusa	52
3.3 Metod topoloških koordinata	55

<b>4</b>	<b>Elektro-optičke osobine helikalnih ugljeničnih nanotuba</b>	<b>60</b>
4.1	Rezultati: elektronske zone helikalnih tuba . . . . .	61
4.1.1	Tipovi elektronskih zona . . . . .	62
4.1.2	Elektronske zone u heksagonalnom modelu . . . . .	65
4.1.3	Lokalna struktura semi-metalnih tuba . . . . .	68
4.2	Elektronske osobine deformisanih konfiguracija . . . . .	75
4.2.1	Deformaciona sprezanja kod HUNT . . . . .	77
4.2.2	Elektro-optičke osobine deformisanih HUNT . . . . .	78
4.3	Strukturalna bliskost JUNT i HUNT . . . . .	82
<b>5</b>	<b>Piezootpornost kod nanotuba</b>	<b>86</b>
5.1	Piezootpornost i piezootporni senzori . . . . .	86
5.2	Piezootpornost kod jednoslojnih grafitnih tuba . . . . .	88
5.3	Piezootpornost kod jednoslojnih helikalnih tuba . . . . .	89
5.3.1	Poređenje piezootpornih osobina JUNTa i HUNTa . . . . .	93
	<b>Zaključak</b>	<b>95</b>

# Uvod

Burni razvoj ugljeničnih nanostrukture je započeo 1985. godine sa otkrićem molekula  $C_{60}$  i niza sličnih molekula nazvanih zbirnim imenom "Fulereni" [1]. Nakon otkrića nanotuba 1990. godine [2], oblast postaje još aktuelnija, da bi kulminirala 2004. godine, eksperimentalnim izdvajanjem grafena. Od tada broj istraživača i projekata posvećenih grafenu i srodnim nanomaterijalima, raste iz godine u godinu. U međuvremenu je čitav koncept zasnovan na grafenu, nanotubama i sfernim ugljeničnim nanočesticama proširen i na čitav niz novih (neorganskih) elemenata [3], tj. na sve one koji grade slojevite materijale kao što su  $MoS_2$ ,  $WS_2$ , itd. Naime, materijali koji primarno grade hemijske veze u ravni mogu da se postignu stabilnu konfiguraciju (odnosno, da minimizuju energiju) na dva principijelno različita načina: gomilanjem slojeva, što daje standardne 3D (bulk) modifikacije, ili eliminisanjem efekata krajeva, tj. formiranjem tubularnih ili sferoidnih nanostrukture. Međutim, za razliku od prvog, koji uvek rezultira stvaranjem istog kristala, broj načina na koji je moguće formirati geometrijski i topološki različite strukture [4] je ogroman. Samim tim nameće se pitanje: na koji način geometrija i topologija strukture utiče na njegova fizička svojstva. Drugim rečima, da li svaka promena u geometriji i/ili topologiji dovodi do novih fizičkih osobina; ako dovodi koje se konkretno osobine menjaju i na koji način, da li je moguće kontrolisati promene tih osobina i iskoristiti ih u primenama?

Većina ovih pitanja je u vreme izrade ove teze i dalje otvorena ili su rešena samo u specijalnim slučajevima, za specijalne konfiguracije i u jako restriktivnim aproksimacijama. Cilj ove teze je, da na primeru najrasprostranjenijih sistema iz ugljenične porodice - jednoslojnim ugljeničnim nanotubama, ispita kakav je uticaj geometrije (geometrijskih perturbacija) i topologije (topoloških perturbacija) na elektronske i optičke osobine. Izbor sistema i tipa osobina nije slučajan. Poznato je da su elektronske i optičke osobine osetljive na male promene konfiguracije sistema, pa se često

koriste kao indikator ("lakmus") promene u konfiguraciji [5]. Sa druge strane izbor karbonskih nanotuba je prirodan iz više razloga. Nanotube su najbolje proučen nanosistem, rutinski se proizvodi u mnogobrojnim laboratorijama širom sveta, i što je najbitnije, u jednom procesu sinteze poznatom kao hemijska depozicija ugljenikovih para (chemical vapor deposition) istovremeno nastaju i obične i helikalne nanotube i to u kilogramskim količinama [6]! Ako obične nanotube smatramo za cilindrično urolvani grafen, onda helikalne nanotube možemo smatrati kao topološku modifikaciju običnih nastalu "umetanjem" petougaoih i sedmougaoih defekata (disklinacija) u standardnu šestougaoju strukturu urolvanog grafena.

Pored teorijskih i čitav niz praktičnih (tehnoloških izazova) problema vezanih za nanomaterijale je trenutno otvoren. Naime, osnovni korak u dizajniranju novih Nano-ElektroMehaničkih Sistema (NEMS)<sup>1</sup> je inkorporiranje senzora koji bi omogućili njihovo funkcionisanje. Međutim problem je u nemogućnosti prostog skaliranja postojećih senzora za MEMS na nanometarsku skalu. U nedavno objavljenom radu grupe sa MIT-a [7] detaljno je razmotrena mogućnost skaliranja i zaključak je sledeći: prosto skaliranje nije moguće jer dovodi do a) povećanja šuma, b) smanjenja osetljivosti ili c) nemogućnosti izrade uređaja tako male dimenzije. Predlog je da se umesto senzora baziranih na bulk materijalima, iskoriste inherentno nanometarski materijali poput ugljeničnih nanotuba. Zbog niskodimenzionalnosti i specifičnih kvantnih efekata, fizičke veličine relevantne za senzore imaju drugi tip ponašanja na promenu skale, i dozvoljavaju znatno bolje performanse potencijalnih nanosenzora (npr. dinamički opseg od preko 80 dB).

Pored toga, brojna istraživanja izazvana otkrićem grafena, pobudila su interes za materijale sa nultim elektronskim procepom [8]. Njihova osnovna karakteristika je velika osetljivost na magnetne, električne i mehaničke perturbacije, kao i hemijsko dopiranje. Potraga za materijalima sa različitim tipovima nultog procepa (linearne - kao kod grafena, parabolične, asimetrične), kao i mogućnost da se od takvih materijala dobiju materijali sa tzv. spinskim nultim procepom (tj. nultim procepom samo za jednu spinsku polarizaciju), stvorila je potrebu da se sve brojnija familija grafenskih niskodimenzionalnih sistema bolje prouči.

Tema ove teze su dva konkretna problema koji omogućavaju da se gorepomenuta problematika rasvetli iz dva komplementarna ugla, u cilju formiranja celovite slike o elektrooptičkim osobinama različitih klasa nanosistema. Prvi problem

---

<sup>1</sup> Njihov zadatak je da zamene veoma zastupljene Mikro-ElektroMehaničke Sisteme (MEMS).



su elektro-optičke osobine homogeno deformisanih ugljeničnih nanotuba, a druga, elektro-optičke osobine helikalnih nanotuba. Interes za prvi problem potiče iz napora da se proizvedu komercijalni (opto)elektromehanički nanouređaji (npr. nano-senzori i apsorberi), najpre na bazi nanotuba [7], a zatim na bazi grafena [9]. Druga tema postala je aktuelna 90-tih godina, preciznije od radova Teronesa (H. Terrones), Danlapa (B. Dunlap), Itoha (S. Itoh), Faulera (P.W. Fowler) [4, 11, 12] i drugih, koji su u seriji radova numeričkim proračunima pokazali stabilnost velikog broja, do tada neotkrivenih nanosistema egzotičnih geometrijskih i topoloških svojstava (negativna krivina, netrivialna fundamentalna grupa,...). Podstaknuti pomenutim radovima, istraživači iz mnogobrojnih laboratorija su uspeli da sintetišu veliki broj predviđenih sistema, ali i neke neočekivane. Helikalne tube su prvi put proizvedene 1994 [10]. Ono što je zajedničko tim sistemima je da se mogu opisati umetanjem disklinacija različitih tipova u atomski sloj datog materijala (pre svih grafen). Pošto je promena Gausove krivine povezana sa promenom dužina međuatomskih veza, jasna je veza sa osobinama deformisanih sistema (prvi problem).

U prvoj glavi teze je objašnjen metod koji smo razvili za dobijanje relaksiranih konfiguracija i analizu tzv. deformacionih sprezanja kod homogeno deformisanih nanotuba. U drugoj glavi, za tako dobijene konfiguracije, izračunati su elektonski procepi, gustine stanja kao i optičke provodnosti, praćeni detaljnom analizom uticaja deformacionih sprezanja. U trećoj glavi, izložen je metod dobijanja optimalnih konfiguracija helikalnih nanotuba, i analizirane njihove geometrijske i topološke karakteristike. U četvrtoj glavi su izračunati elektonski procepi, gustine stanja i optičke provodnosti, nakon čega je data analiza u kojoj su dobijene osobine dovedene u vezu sa (lokalnom i globalnom) geometrijom helikalnih tuba. Konačno, u petoj glavi izračunati su i upoređeni kalibracioni faktori kod običnih i helikalnih tuba, na osnovu čega je razmotrena mogućnost njihove primene za izradu nano senzora.

# Poglavlje 1

## Homogene deformacije ugljeničnih nanotuba

Problem deformacija ugljeničnih nanotuba je tesno povezan sa pitanjem njihove tačne geometrijske konfiguracije. Naime, konfiguracije nanotuba je moguće razmatrati sa dva različita (i komplementarna) aspekta. Standardni pristup, široko zastupljen u literaturi [13, 14], konfiguraciju tube definiše kao grafensku (heksagonalnu) rešetku namotanu (urolovanu) na cilindar čija je generatrisa određena kiralnim vektorom (tzv. "folding" algoritam). Drugi pristup, zasnovan na linijskim grupama [26], nanotubu definiše kao rezultat dejstva (orbitu) određene linijske grupe na monomer. Prednost drugog pristupa je u daleko većoj opštosti. Standardne ugljenične nanotube se dobijaju dejstvom linijske grupe iz pete ili trinaeste familije na samo jedan ugljenikov atom. Izborom drugih grupa i monomera moguće je dobiti proizvoljan sistem periodičan u jednom pravcu<sup>1</sup>.

Imajući u vidu metričku ekvivalenciju ravni i cilindra, podrazumeva se da je svaka ravanska struktura verno preneti na cilindar jednostavnim prelaskom na cilindrične koordinate. Međutim, međuatomske interakcije koje formiraju rešetku, se prostiru kroz obvojni 3D prostor, tj. nisu uslovljene zamišljenim cilindrom ili ravni. Stoga je jasno da hemijske veze na cilindru nisu više izotropne kao kod grafena, već dužine veza medju prvim susedima zavise od međusobnog položaja pravca veze i kiralnog vektora. Anizotropija se povećava sa smanjenjem radijusa nanotube. Sam efekat je ekvivalentan homogenoj deformaciji idealne urolovana rešetke, pa se naziva spontanom ili prirodnom deformacijom i kod tuba najmanjeg dijametra nije zanemarljiv. Naravno, ovo uprošćeno objašnjenje je dodatno potvrđeno preciznim

---

<sup>1</sup>Pod periodičnošću se ne podrazumeva nužno translaciona.

relaksacionim proračunima zasnovanih na funkcionalu gustine (DFT) i molekularnoj dinamici [15].

U slučaju kada se nanotuba nalazi pod dejstvom spoljašnjih napona situacija je još složenija. Tada je potrebno odrediti stabilne konfiguracije tuba izloženih mehaničkim naponima - torziji, podužnoj i radijalnoj deformaciji, a zatim i opisati dobijene konfiguracije pomoću minimalnog broja parametara, po mogućstvu, jednostavno povezanih sa geometrijom optimalne konfiguracije tube. Za tu svrhu u Nanolab grupi razvijena je "simetrijski adaptirana relaksaciona procedura". Cilj ove glave je opis same procedure kao i analiza dobijenih rezultata.

## 1.1 Deformacije kod nanotuba

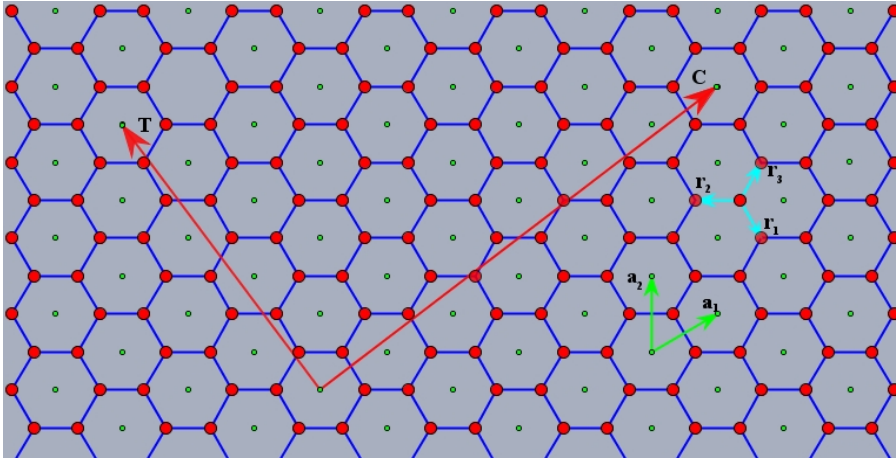
Primena mehaničkog napona na elastična tela dovodi do njihove deformacije. Za telo kažemo da je deformisano ako su relativna pomeranja među tačkama različita, dok u protivnom imamo uniformno kretanje (krutog) tela kao celine. U opštem slučaju deformacija varira od tačke do tačke i nazivamo je nehomogenom. Koordinate tačke  $P$  koja se nalazi u okolini tačke  $P_0$  možemo da razvijemo u Taylor-ov red oko koordinata tačke  $P_0$ . Nakon deformacije, razliku položaja  $\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$  možemo izraziti preko tenzora pomeranja u matričnom vidu:  $\Delta r_i = u_{ij} r_j$ . Simetrični deo tenzora pomeranja se naziva tenzorom deformacije  $e_{ij} = 1/2(u_{ij} + u_{ji})$ , dok je antisimetrični deo tenzor rotacije. Na taj način je deformacija definisana kao kao tenzorsko polje u neprekidnoj sredini. U slučaju da se razmatraju male deformacije, dovoljno je razmotriti samo tri tipa deformacija sa jasnom geometrijskom interpretacijom: istezanje duž dva nekolinearna pravca i smicanje. Istezanje u pravcu  $\mathbf{n}$  je definisano kao relativna promena dužine u tom pravcu. Smicanje je definisano kao promena ugla između dva, u nedeformisanom slučaju ortogonalna pravca u materijalu. Pošto je cilj da opišemo elektro-optičke osobine nanotuba pri malim opterećenjima, ograničićemo se na homogene deformacije. Takođe, nanotube ćemo tretirati kao da su beskonačne dužine, što je opravdano velikim odnosom dužine i prečnika (preko  $10^3$  kod tipičnih nanotuba), a za nas povoljno jer omogućava punu primenu simetrije.

Pojam tenzora deformacije je potrebno prilagoditi za slučaj grafena i nanotube (tj. u 2D Dekartovim i cilindričnim koordinatama). Polazeći od definicione relacije za deformacije:  $\mathbf{r}'_i = (\hat{I} + \hat{\varepsilon})\mathbf{r}_i$  koja opisuje položaj atoma sa indeksom  $i$  pre i posle primene napona, tenzor  $\hat{\varepsilon}$  je u bazu  $\{\mathbf{C}, \mathbf{T}\}$  (prikazan na slici 1.1) definisan

matricom:

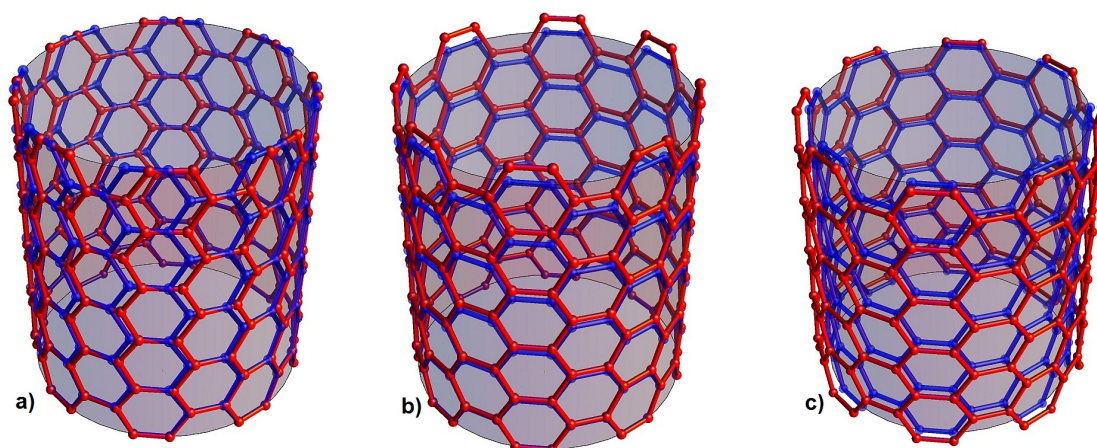
$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_c & \tan \gamma \\ 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix}, \quad (1.1)$$

pri čemu je  $\varepsilon_c$  relativno istežanje u cirkumferalnom pravcu (ekvivalentno radijalnom širenju),  $\varepsilon_z$  relativno istežanje u podužnom pravcu, a  $\gamma$  je ugao smicanje. Prelaskom na cilindrične koordinate komponenta duž  $\mathbf{T}$  postaje  $z$  komponenta ( $z = x_T$ ), radijalna komponenta je  $\rho = (1 + \varepsilon_c)|\mathbf{C}|/(2\pi)$ , a azimutalna  $\varphi = 2\pi x_C/|\mathbf{C}|$ . U slučaju cilindra smicanje se naziva torzijom i često se karakteriše uglom torzije po jedinici dužine. Veza između ugla torzije i smicanja je:  $\tau = \tan \gamma/R$ , gde je sa  $R = |\mathbf{C}|/(2\pi)$  označen poluprečnik cilindra. Pomeranje pojedinih atoma tube prilikom homogenih deformacija je prikazano na slici 1.2.



Slika 1.1: Elementi rešetke grafena ("honeycomb"). Elementarna ćelija je definisana vektorima  $\mathbf{a}_1$  i  $\mathbf{a}_2$ . Elementarna ćelija odrolovane nanotube je definisana kiralnim vektorom  $\mathbf{C}$  i vektorom translacije  $\mathbf{T}$ . Vektori prvih suseda su označeni sa  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$  i  $\mathbf{r}_3$ .

Poznato je da se problemi teorije elastičnosti mogu svrstati u dve osnovne kategorije [16]: da se pri zadatom tenzoru napona odredi tenzor deformacije, tj. odgovor sistema na spoljašnje napone, i da se pri spolja nametnutoj deformaciji, odredi rezultujuća konfiguracija, tj. rezultat unutrašnje preraspodele napona. Naš zadatak spada u drugonavedeni tip: pri unapred nametnutoj komponenti tenzora deformacije, procedurom relaksacije odrediti optimalnu (konačnu) konfiguraciju. U tu svrhu je razvijena simetrijski adaptirana relaksaciona procedura, koja se zasniva na primeni teoreme Abud-Sartorija i uzajamnoj povezanosti parametara grupe simetrije



Slika 1.2: Uticaj a) torzije, b) podužnog istezanja i c) radijalnog širenja na atome nanotube. Plavom bojom su prikazani atomi nedeformisane, a crvenom atomi deformisane konfiguracije. Tuba prikazana na slici je (8, 8).

tube sa parametrima homogenih deformacija. Zato je potrebno ukratko izložiti osnovne činjenice o grupi simetrije grafitnih nanotuba.

## 1.2 Simetrije nanotuba

Simetrije sistema periodičnih duž jednog pravca su opisane tzv. linijskim grupama [26]. Kod takvih sistema uvek je moguće izdvojiti podsistem - monomer, čijim je regularnim ponavljanjem duž jenog pravca generisan čitav sistem. Neformalno rečeno, linijsku grupu čine elementi čije dejstvo regularno razmešta monomere, zajedno sa elementima simetrije samog monomera. Preciznije, linisku grupu  $L$  je moguće faktorisati kao slabi direktni (u nekim slučajevima kao semidirektni ili direktni) proizvod podgrupe simetrije monomera  $P$  i grupe generalisanih translacija  $Z$ , koja opisuje raspored monomera unutar celog sistema. Grupa generalisanih translacija je beskonačna ciklična grupa generisana elementarnom generalisanom translacijom, koju zapisujemo u Koster - Slejterovoj notaciji sa  $Z = (X|f)$ , a označava istovremenu primenu translacije za  $f$  duž  $z$  ose (osa sistema) i ortogonalne transformacije  $X$  koja osu sistema ostavlja invarijantnom. Zbog uslova invarijantnosti  $z$  ose moguće ortogonalne transformacije su rotacija oko  $z$  ose za ugao  $2\pi/Q$ ,  $X = C_Q$ , ili refleksija u ravni koja sadrži vertikalnu ( $z$ ) osu,  $X = \sigma_v$ . Grupa generisana u prvom slučaju se naziva "grupa zavojne ose"  $T_Q(f)$ , a u dru-

gom "grupa klizne ravni"  $\mathbf{T}'(A/2)$ . Ukoliko je  $Q$  racionalan broj  $Q = q/r$ ,  $r \leq q$ , onda važa  $(Q|f)^q = (I|A)$ , pa tada grupa zavojne ose sadrži podgrupu čistih translacija, i nazivamo je samerljivom. U tom slučaju koristimo sledeću oznaku za grupu zavojne ose i odgovarajući generator:  $\mathbf{T}_q^r(A/q)$  i  $(C_q^r|A/q)$ . Zbog uslova invarijantnosti  $z$  ose, sledi da su mogući kandidati za podgrupu simetrije monomera  $\mathbf{P}$ , aksijalne grupe:  $(\mathbf{C}_n, \mathbf{D}_n, \mathbf{C}_{nh}, \mathbf{C}_{nv}, \mathbf{D}_{nh}, \mathbf{D}_{nd}, \mathbf{S}_{2n})$ . Konačno, analizom kompatibilnosti elemenata podgrupa  $\mathbf{Z}$  i  $\mathbf{P}$ , dolazi se do mogućih trinaest familija linijskih grupa [26].

U zavisnosti od grupe ili podgrupe koja se koristi prilikom rešavanja fizičkog problema, obično se koriste pojmovi monomera, simetrične i elementarne ćelije. Monomerom nazivamo minimalnim delom sistema dovoljnim da se dejstvom podgrupe zavojne ose generiše ceo sistem. Ukoliko se umesto zavojne ose koristi translaciona podgrupa ili cela grupa simetrije, odgovarajuće delove nazivamo elementarnom ili simetričnom ćelijom.

Grupe simetrije jednoslojnih ugljeničnih nanotuba pripadaju ili petoj  $\mathbf{L} = \mathbf{T}_q^r \mathbf{D}_n$ , (kiralne tube) ili trinaestoj  $\mathbf{T}_{2n}^1 \mathbf{D}_{nh}$  (akiralne tube) familiji linijskih grupa. Generatori su zavojna osa -  $(C_Q|f)$ , rotacija reda  $n$  -  $(C_n)$ , ortogonalna rotaciona osa drugog reda -  $U$  i, u slučaju akiralnih tuba, vertikalna refleksiona ravan -  $\sigma_v$ .

Parametre grupe je moguće dovesti u direktnu vezu sa deformacionim parametrima. Kompoziciju dejstva generatora zavojne ose  $(C_Q|f)$  na proizvoljni atom sa koordinatama  $(D/2, \varphi, z)$  i torzije za ugao  $\tau$  po jedinici dužine, moguće zameniti dejstvom elementa  $(C_{Q'}|f)$  za vrednost  $Q'$  definisanu izrazom:

$$\frac{1}{Q'} = \frac{1}{Q} \left(1 + \frac{Q\tau f}{2\pi}\right). \quad (1.2)$$

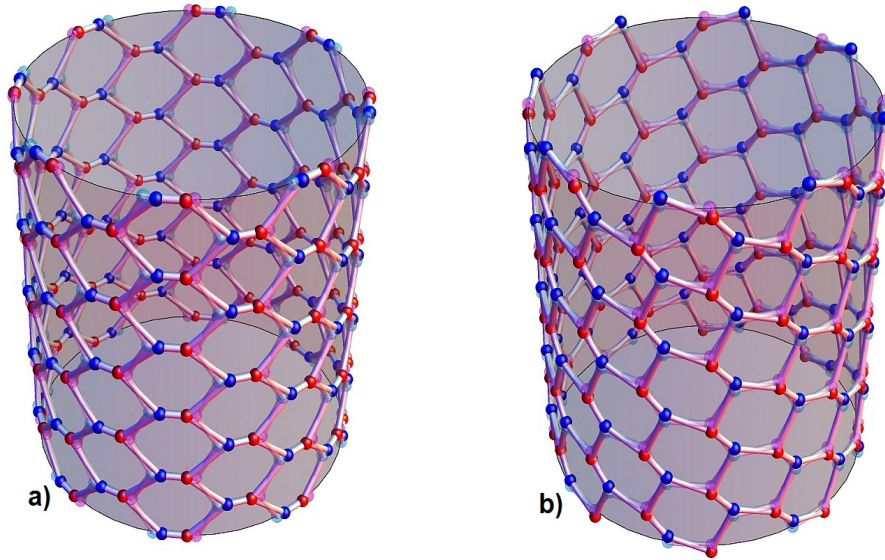
Rezultat dejstva u oba slučaja je:  $(D/2, \varphi, z) \rightarrow (D/2, \varphi + 2\pi/Q + \tau f, z + f)$ . Analogno zaključivanje možemo primeniti i kod istežanja, odakle sledi da aksijalnom istežanju  $\varepsilon_z$  odgovara promena frakcione translacije  $f' = f(1 + \varepsilon_z)$ . Dakle, pravilo glasi: homogena torzija tube je ekvivalentna promeni parametra frakcione rotacije, a istežanje je ekvivalentno promeni parametra frakcione translacije. Homogeno radialno širenje opisano izrazom  $D' = D(1 + \varepsilon_c/\pi)$ , ne dovodi do promene simetrije tube.

### 1.3 Relaksacioni parametri

U modeliranju mehaničkih osobina postoje tri osnovna tipa modela: a) atomski (Molekularna Dinamika (MD), Monte-Karlo - za ravnotežne osobine, Teorija Funkcionala Gustine, b) kontinualni (dinamika kontinuuma), c) metod konačnih elemenata. Atomski metodi modeliraju dinamiku sistema na atomskom nivou kvantno-mehanički ili (semi)klasično, kontinualni tretiraju makroskopske sisteme kao neprekidnu sredinu, dok metodi konačnih elemenata kombinuju modelne elemente iz oba prethodna modela (atomske veze modeliraju kao krute štapove, itd.). U ispitivanju mehaničkih osobina i optimalnih konfiguracija nanotuba, posebno su značajni metodi molekularne dinamike. Molekularna dinamika se zasniva na rešavanju jednačina kretanja (npr. Lagranževih) za dati skup atoma sa zadatim (semi)empirijskim međuatomskim interakcionim potencijalom. Kod ugljovodonika i ugljeničnih nanostruktura standardna je upotreba Brenner-Tersovljevog empirijskog izraza za potencijalnu energiju [28]  $E_B$ . Pored dužine veza  $E_B$  zavisi i od uglova među vezama, tako da proračun ukupne energije mora da uključi i prve susede prvih suseda početnog atoma  $C_{000}$ , tj. svih šest drugih suseda, što sa tri prva suseda i početnim atomom, daje ukupno deset atoma. Koordinate ovih deset atoma su dovoljne za izračunavanje Brennerove energije konfiguracije. Na kraju, pomoću algoritma za numeričku optimizaciju, variranjem relaksacionih parametara, određuje se minimalna (optimalna) konfiguracija.

Nakon izbora potencijala, potrebno je izabrati pogodne relaksacione parametre. Primena simetrije u izboru relaksacionih parametara se direktno oslanja na teoremu Abud-Sartorija [25], koja tvrdi da ekstremumi invarijantnog potencijala odgovaraju konfiguracijama sa maksimalnom simetrijom. To znači da prilikom izbora optimalnih parametara treba voditi računa da njihovom promenom ne dođe do narušenja, tj. smanjenja ukupne simetrije. Na taj način korišćenje parametara grupe simetrije kao relaksacionih parametara obezbeđuje da simetrijski uslov za relaksaciju bude zadovoljen. Da ne bi došlo do smanjenja simetrije, dozvoljena je varijacija samo kontinualnih grupnih parametara  $Q$ ,  $f$  i parametara koji uopšte ne zavise od grupe. Pošto je čitavu nanotubu moguće generisati dejstvom grupe iz jednog, početnog atoma  $C_{000}$ , to je opravdano uzeti i njegove (cilindrične) koordinate za relaksacione parametre. Transformaciju početnih koordinata početnog atoma opisujemo na sledeći način:  $D' = D(1 + \varepsilon_c/\pi)$ ,  $\varphi'_{000} = (1 + \delta\phi_0)\varphi_{000}$  i  $z'_{000} = (1 + \delta z_0)z_{000}$ , gde su

$(D/2, \varphi_{000}, z_{000})$  početne koordinate atoma  $C_{000}$ . Dakle, ukupan broj relaksacionih parametara je pet, što je potrebno i dovoljno za opis homogeno deformisane nanotube. Naime, kako je nanotubu moguće opisati kao grafen namotan na cilindar, a grafenska rešetka je rešetka sa bazisom (drugim rečima, superpozicija dve trougaone rešetke), proizvoljnu deformaciju rešetke je moguće opisati pomoću pet kontinualnih parametara: tri za homogenu deformaciju Bravaisove (trougaone) rešetke i dva za deformaciju bazisa, tj. međusobno pomeranje podrešetki. Uticaj promene koordinata početnog atoma na ostale atome nanotube prikazan je na slici 1.3. Atomi različitih podrešetki su prikazani različitim bojama, tako da je na slici jasno vidljiva uniformnost ponašanja same podrešetke. Takođe, stiče se vizuelni utisak da su atomi grupisani u parove zbog čega ćemo ove dve deformacije nazvati ugaonom i podužnom "dimerizacijom". Lokalno, promena relaksaciono-deformacionih para-



Slika 1.3: Uticaj promene koordinata a)  $\phi_0$  i b)  $z_0$  početnog atoma na ostale atome nanotube. Atomi pridruženi različitim podrešetkama grafena su prikazani različitom bojom (plavom i crvenom). Tuba prikazana na slici je (8, 8).

metara dovodi do promene dužine veza, a time i do promene uglova među susednim atomima. Dužine veza među prvim susedima je moguće izraziti preko relaksacionih parametara na sledeći način:

$$d_i^2 = (-2z_0 + ft_i)^2 + (D \sin(-\phi_0 + t_i\pi/Q + s_i\pi/n))^2, \quad i = 1, 2, 3.$$

Simboli  $s_i$  i  $t_i$  označavaju grupne eksponente, tj. dejstvom elementa  $(C_Q|f)^{t_i}(C_n^{s_i})$



preslikava početni atom u njegove prve susede indeksirane sa  $i$ .

Činjenica da su grupni, parametri koji definišu homogene deformacije i relaksacioni parametri direktno povezani jednostavnim  $1 - 1$  preslikavanjima predstavlja okosnicu simetrijski adaptiranog metoda relaksacije. To znači i da je moguće primeniti simetrijsku analizu kod određivanja relaksiranih konfiguracija deformisanih nanotuba. Naime, kao što je već pomenuto u samom uvodu u ovo poglavlje, relaksirane (optimalne) konfiguracije nanotube mogu se interpretirati kao rezultat dejstva maksimalno pet homogenih deformacija primenjenih na nedeformisanu, na cilindar namotanu rešetku. U slučaju kada treba odrediti ravnotežne konfiguracije tuba koje su izložene spoljašnjim naponima, one će biti interpretirane kao rezultat niza idealnih homogenih deformacija primenjenih na ravnotežnu konfiguraciju nanotube. Drugim rečima, primena neke od elementarnih homogenih deformacija indukuje<sup>2</sup>, u manjoj ili većoj meri i ostale. Taj efekat će u ostatku teze biti nazivan deformacionim (ili mehaničkim) sprezanjem.

Prilikom modeliranja nanoelektromehaničkih sistema efekti mehaničkog spreznja su obično ignorisani. Radovi posvećeni torziji indukovanoj istežanjem [19, 20, 21, 22] ( $\mathcal{I} \Rightarrow \mathcal{T}$ ) prvi su potvrdili mogućnost izazivanja rotacionog kretanja istežanjem kod kiralnih nanotuba. Proračuni bazirani na dvodimenzionalnom kontinualnom modelu [19] su predvideli linearno  $\mathcal{I} \Rightarrow \mathcal{T}$  sprezanje, za male napone. Novije analize bazirane na molekularnoj dinamici [20, 23], ukazuju na asimetrično ponašanje pri većim naponima. Njihov model je primenljiv na tube do 7.5 nm dužine. Njihov rezultat je potvrđen proračunima sa nelinearnim modelom spiralnih štapova [21] i dvodimenzionalnim anharmoničnim anizotropnim modelom [22]. Kontinualni nelinearni spiralni model je, takođe primenjen i na izračunavanje podužnog istežanja izazvanog torzijom ( $\mathcal{T} \Rightarrow \mathcal{I}$ ). Međutim skoriji rezultati [24] za  $\mathcal{T} \Rightarrow \mathcal{I}$  efekat, bazirani na molekularnoj dinamici, su nekonzistentni sa prethodnim, kvalitativno i kvantitativno. Najdrastičniji primer je suprotan znak  $\mathcal{T} \Rightarrow \mathcal{I}$  spreznja kod akiralnih tuba, nasuprot istom znaku dobijenim kontinualnim modelom. Sprezanje sa ostalim stepenima slobode (relaksacionim parametrima) nisu razmatrani. Sve navedeno ukazuje na složenost problema mehaničkog spreznja kod nanotuba, nemogućnost njegovog svođenja na jednostavne i intuitivne modele, kao i na nepotpunost sprovedenih ispitivanja, naročito u realističnom slučaju velikog odnosa dužine i prečnika. Stoga je naš prvi cilj pokušaj da se ovi nedostaci prevaziđu i postojeće

---

<sup>2</sup>Preraspodelom unutrašnjih napona, tj. relaksacionim efektima.

protivrečnosti razreše. U sledećem paragrafu navedeni su dobijeni rezultati.

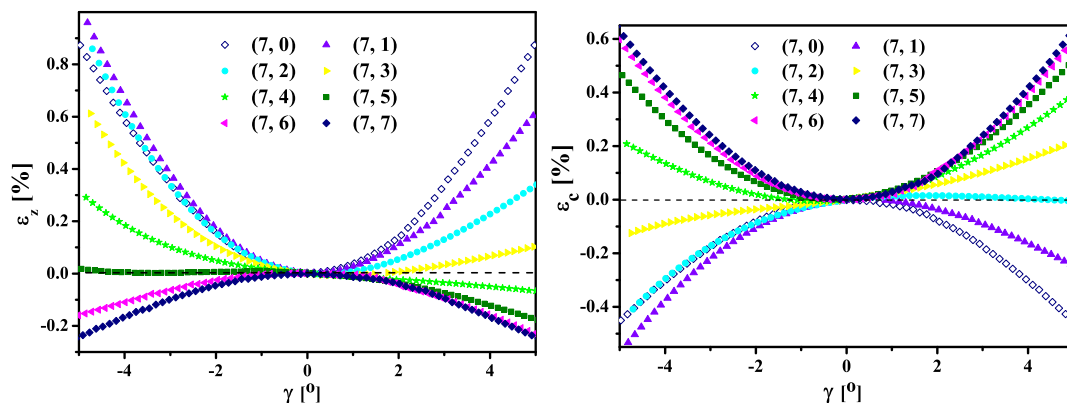
## 1.4 Deformaciona sprežanja

Simetrijski adaptirana procedura relaksacije je primenjavana na sve tube dijametara manjeg od  $D = 1.3$  nm. Uzorak je odabran tako da obuhvati sve tube u opsegu dijametara u kojem je očekivan znatniji uticaj dijametara, što je samim rezultatima i potvrđeno. Numerička optimizacija je zahtevala procedura bude sprovedena za sukcesivne položaje sa malim korakom promene deformacije i tačnošću optimizacionog algoritma do  $10^{-10}$ . Opsezi deformacija za koje su određene relaksirane konfiguracije su sledeći: za torziju od  $-5^\circ$  do  $5^\circ$  u koracima od po  $(5/35)^\circ$ ; za istezanje i širenje, od  $-5\%$  do  $5\%$  u koracima od po  $(5/35)\%$ .

### 1.4.1 Deformacije indukovane torzijom

Rezultati pokazuju da deformacije indukovane torzijom zavise od kiralnosti i dijametara nanotube. Izrazita zavisnost od kiralnosti je jasna iz činjenice da se sedlaste i cik-cak nanotube ponašaju na suprotan način prilikom uvrtnja: kod cik-cak tuba uvrtnje dovodi do izduženja, a kod sedlaste tuba do podužne kontrakcije. Potpuna neintuitivnost zaključka potvrđena je i nekim rezultatima [21] dobijenih kontinualnim modelom ("stick-spiral model"): u kontinualnom modelu kod svih akiralnih tuba torzija dovodi do istezanja! Molekularno dinamički modeli [24, 20] sa Brennerovim potencijalom potvrđuju ovaj rezultat. Uticaj dijametara u velikoj meri određuje intenzitet indukovane deformacije.

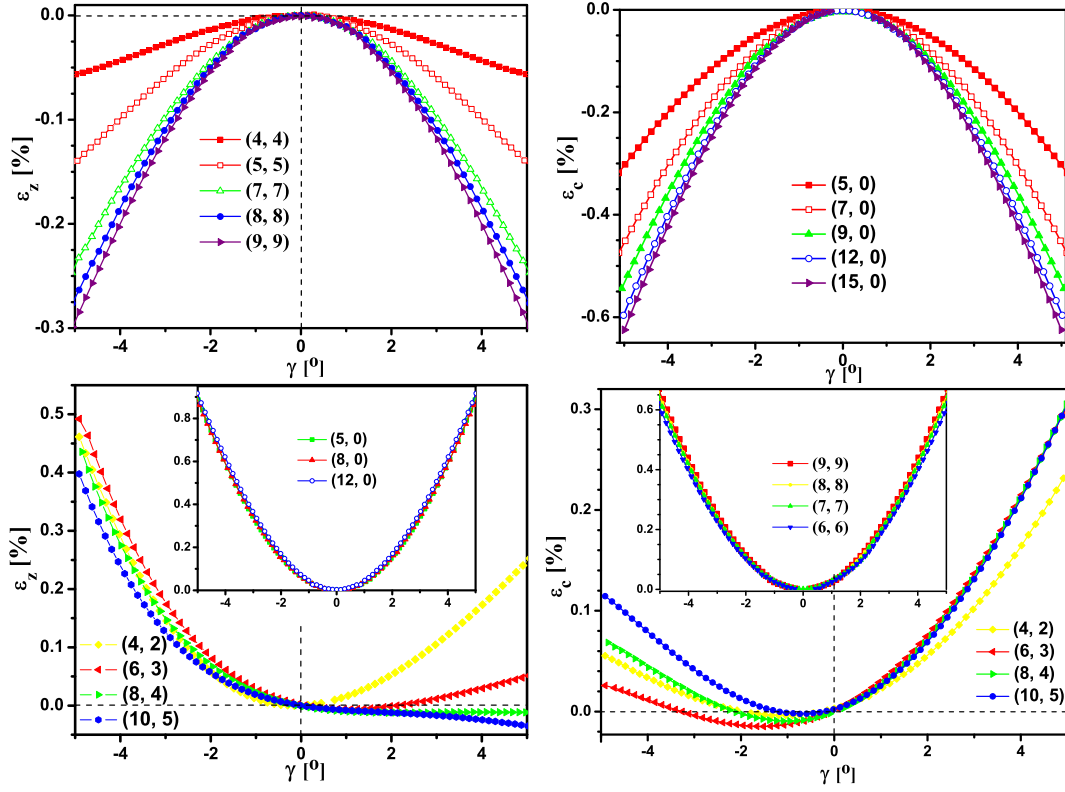
Rezultati dobijeni za nanotube iz niza  $(7, i)$ , gde je  $i = 1, \dots, 7$  su prikazani na slici 1.4. Na levoj strani je prikazana podužna deformacija indukovana torzijom. Očigledno je, za  $\gamma > 0$  (suprotno od smera kazaljki na satu) najveće istezanje kod cik-cak tuba, dok je kod sedlaste najveće indukovano podužno sabijanje. Krive koje opisuju ponašanje kiralnih tuba leže između krivih za akiralne. To nije slučaj za  $\gamma < 0$ : maksimalno indukovano istezanje, unutar date klase, je dobijeno za tubu  $(7, 1)$ . Uticaj dijametara je takođe zavisn od kiralnosti. Kod cik-cak tuba je potpuno zanemarljiv, ali sa porastom kiralnog ugla postaje značajan (slika 1.5). Kod sedlaste tuba uticaj dijametara je najizraženiji: za  $\gamma \approx 5^\circ$ , indukovana kontrakcija kod najjuže tube  $(4, 4)$  je sedam puta manja nego kod tube  $(9, 9)$ .



Slika 1.4: Deformacije indukovane torzijom za tube  $(7, i)$ : na levoj strani je prikazano indukovano istežanje, a na desnoj radijalno širenje.

Jasno je da zbog postojanja vertikalne refleksione ravni, kod akiralnih tuba istežanje izazvano uvrtnjem mora biti simetrično, tj. uvrtnje na levo i na desno dovodi do jednakog istežanja (ili kontrakcija). Drugim rečima, funkcija  $\varepsilon_z(\gamma)$  je parna. Kod kiralnih tuba ovo pravilo je narušeno i asimetrija je veća što je kiralni ugao  $\theta$  bliži vrednosti  $\pi/6$ . Štaviše, kod tuba  $(7, 4)$ ,  $(7, 5)$  na slici 1.4 i  $(8, 4)$ ,  $(10, 5)$  na slici 1.5, uvrtnje u smeru suprotnom od smera kazaljki na satu dovodi do kontrakcije, dok uvrtnje u smeru kazaljki dovodi do istežanja. Prevojna tačka se javlja kod tuba sa kiralnim indeksima za koje važi  $0.7 > n_2/n_1 > 0.5$ . Tube sa  $n_2/n_1 > 0.8$  se ponašaju slično sedlastim tubama,  $\varepsilon_z(\gamma) < 0$ , dok za one sa  $n_2/n_1 < 0.5$ , poput cik-cak tuba, važi  $\varepsilon_z(\gamma) > 0$ . Naši rezultati za  $\mathcal{T} \Rightarrow \mathcal{I}$  se kvalitativno i kvantitativno slažu sa rezultatima Zhaoa i njegove grupe [24]. Za razliku od nas, oni su sproveli molekularno-dinamičke proračune za tube dužine oko 7 nm (5 elementarnih ćelija). Rezultati dobijeni za tube  $(9, 3)$  i  $(7, 4)$  su donekle različiti od naših (manja asimetrija u odnosu na promenu znaka torzije). Mogući uzrok je u konačnoj dužini tuba u njihovom modelu.

Pored podužne deformacije, torzija dovodi i do promene tubularnog radijusa ( $\mathcal{T} \Rightarrow \mathcal{R}$  sprezanje). Na slici 1.4 desno, prikazani su rezultati  $\mathcal{T} \Rightarrow \mathcal{R}$  sprezanja za familiju tuba  $(7, i)$ . Kvalitativno, za većinu prikazanih tuba sprezanje torzije sa radijalnim širenjem je komplementarno sprezanju sa podužnim istežanjem ( $\mathcal{T} \Rightarrow \mathcal{I}$ ). Preciznije, istežanje indukovano uvrtnjem je, kod tuba malog kiralnog ugla, dva do pet veće od indukovanog radijalnog sabijanja; kod tuba kiralnog ugla blizu  $30^\circ$ , podužno sabijanje je približno dva puta manje od radijalnog širenja.

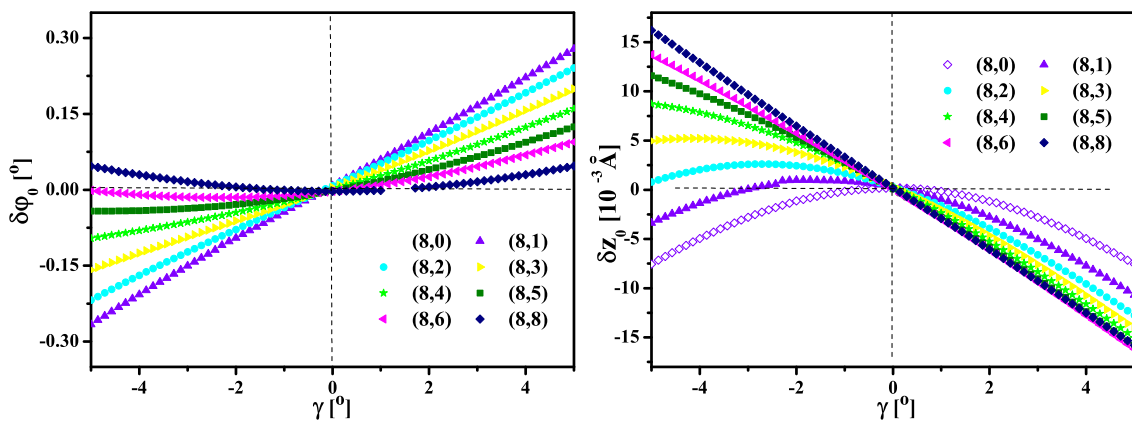


Slika 1.5: Zavisnost deformacionog sprezanja indukovano torzijom, od dijametra i kiralnosti tube, na primeru niza  $(7, i)$  tuba: na levoj strani je prikazano indukovano istežanje, a na desnoj radijalno širenje.

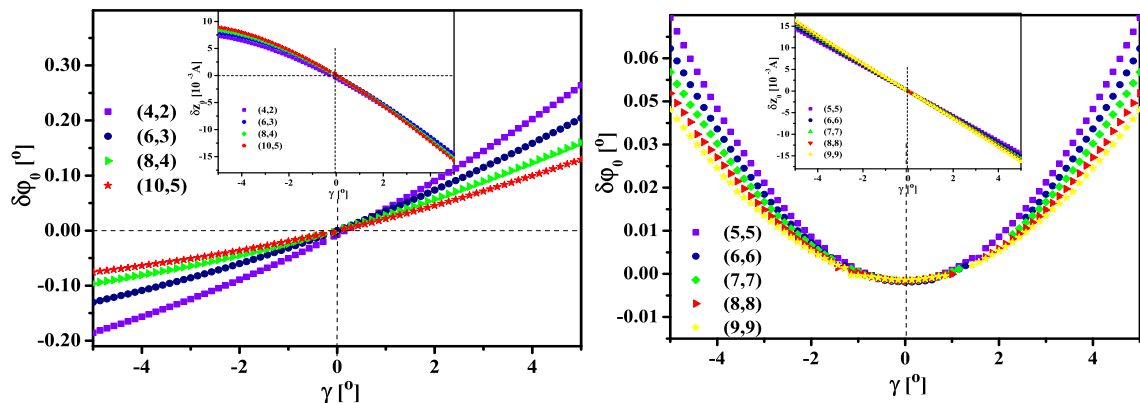
Kod akiralnih tuba torzija izaziva suprotan efekat u radijalnom pravcu, od efekta u podužnom pravcu: sedlaste tube se šire, a cik-cak se sužavaju. Postojanje simetrije u odnosu na vertikalnu ravan dovodi do toga da  $\varepsilon_c(\gamma)$  bude parna funkcija. Nanotube sa kiralnim indeksima  $n_2/n_1 > 0.5$  se ponašaju poput sedlastih tuba. Izuzetak je tuba  $(7, 4)$  sa jako malim negativnim  $\varepsilon_c$  za torziju u smeru kazaljki na satu i uglom smicanja  $\gamma < 1.5^\circ$ . Kod tuba sa  $n_2/n_1 < 0.3$ ,  $\mathcal{T} \Rightarrow \mathcal{R}$  sprezanje je slično sprezanju kod cik-cak tuba, sa izuzetkom  $(7, 2)$  kod koje dolazi do malog radijalnog širenja za uglove smicanja ispod  $4^\circ$ . Tube sa indeksima  $0.3 < n_2/n_1 < 0.5$  radijalno se šire za  $\gamma > 0$  i sabijaju za  $\gamma < 0$ ; izuzeci su tube  $(13, 4)$  i  $(11, 5)$  za koje je  $\varepsilon_c(\gamma) > 0$ . Uticaj dijametra na sprezanje opada sa kiralnim uglom (sl. 1.5-desno): kod sedlastih tuba je skoro zanemarljiv, dok u slučaju cik-cak tuba postaje značajan.

Osim pomenutih, podužne i radijalne deformacije, torzijom su indukovane ugaona ( $\mathcal{T} \Rightarrow \mathcal{Z}_r$ ) i podužna ( $\mathcal{T} \Rightarrow \phi_r$ ) dimerizacija. Dobijeni rezultati su ilustrovani na

primeru nanotube iz niza  $(8, i)$ , gde je  $i = 1, \dots, 8$  i prikazani na slici 1.6. Na levoj strani je prikazana ugaona, a na desnoj podužna dimerizacija indukovana torzijom. U oba slučaja efekat je izrazito zavisano od kiralnosti nanotuba, kako u kvalitativnom tako i u kvantitativnom smislu. Ugaona dimerizacija indukovana torzijom je najizrazitija kod cik-cak tuba, dok je kod sedlastih tuba minimalna. Kod torzije smera suprotnog od kazaljki na satu, ugaona dimerizacija je takođe pozitivna sa intenzitetima od  $0.03^\circ$  za sedlaste tube do  $0.3^\circ$  za cik-cak tube. Prilikom torzije u suprotnom smeru razlike su čak i u znaku: od  $0.03^\circ$  do  $-0.3^\circ$  kod cik-cak tuba. Kvalitativno, krive sprezanja za cik-cak tube su, u datom intervalu uglova smicanja (od  $-5^\circ$  do  $5^\circ$ ), paraboličnog oblika i, prema tome parne funkcije, dok su kod cik-cak prave linije koje prolaze kroz koordinatni početak (neparne funkcije). Krive sprezanja za nanotube  $(8, 1)$ ,  $(8, 2)$  i  $(8, 3)$  takođe mogu dobro aproksimirati pravim linijama, dok krive sprezanja za ostale tube nisu ni parne ni neparne, već predstavljaju kontinualni prelaz između cik-cak i sedlastog slučaja. Uticaj dijametra je prikazan na sl. 1.7 i manji je nego u slučaju sprezanja homogenih deformacija. To je posebno važi za torzijom indukovane podužne dimerizacije koje su prikazane u insetu. Na primeru familije tuba  $(2i, i)$ , gde je  $i = 2, 3, 4, 5$  prikazana je maksimalna zavisnost od dijametra. U slučaju  $\mathcal{T} \Rightarrow \phi$ , sprezanja,  $\delta\phi_0$  pri maksimalnom uglu smicanja od  $\gamma = 5^\circ$ , varira od  $0.12^\circ$  u slučaju tube  $(10, 5)$  do  $0.25^\circ$  kod tube  $(4, 2)$ , što predstavlja porast od 100%. Sa druge strane, kod  $\mathcal{T} \Rightarrow \mathcal{Z}$ , sprezanja, uticaj dijametra je praktično zanemarljiv i u slučaju maksimalne ispitivane torzije, ne prelazi 25%. Raznolikost ponašanja undukovanog  $\delta z_0$  prilikom torzije (sl.1.6-desno), u potpunosti potiče od razlike u kiralnom uglu.



Slika 1.6: Uticaj uvrtnja na dimerizaciju na primeru familije tuba  $(8, i)$ .



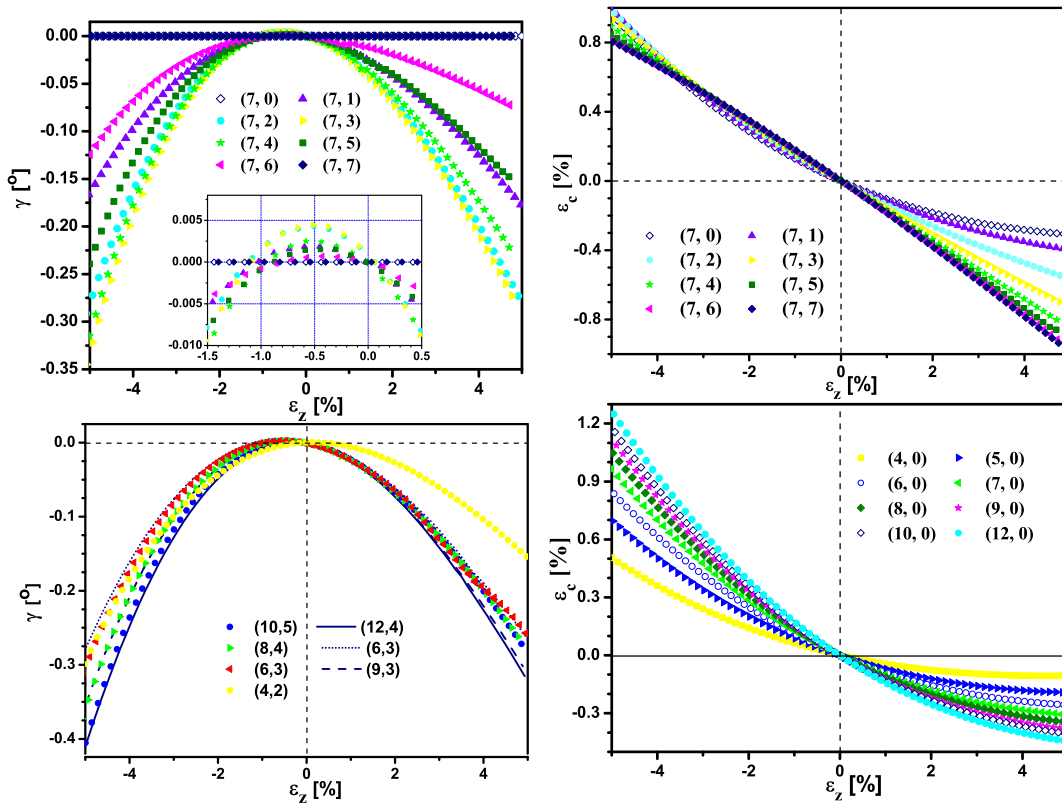
Slika 1.7: Uticaj dijametra na sprezanje torzije sa ugaonom i podužnom (u insetu) dimerizacijom.

## 1.4.2 Deformacije indukovane istezanjem

Deformacije indukovane podužnim istezanjem su u nekoliko aspekata potpuno različite od onih indukovanih torzijom. Prvo, efekat se uopšte ne javlja kod akiralnih tuba, što je posledica postojanja vertikalne refleksione simetrije koja je održana i prilikom delovanja podužnog napona. Drugo, kod svih kiralnih nanotuba, istezanje i podužno sabijanje preko  $\varepsilon_z = -1\%$ , indukuju negativnu (u smeru kazaljki na satu) torziju.

Relaksaciona procedura je sprovedena za  $\varepsilon_z$  u osegu od  $-5\%$  do  $5\%$ . Sa slike 1.8 je jasno da sabijanje manje  $1\%$  dovodi do pozitivne torzije. Na oko  $\varepsilon_z = -1\%$  postoji kritična vrednost sabijanja za koje je  $\gamma = 0$ . Maksimalna pozitivna torzija je indukovana na oko  $\varepsilon_z \approx -0.5\%$ . Konkretno, najače sprezanje je kod tube  $(7, 3)$ , sa kiralnim uglom od  $\theta = 17^\circ$ .

Naši rezultati za  $\mathcal{I} \Rightarrow \mathcal{T}$  kod tuba iz familije  $(8, 2i)$  se kvalitativno slažu sa ranije sprovedenim MD proračunima [20, 23], posebno sa drugom referencom: za mala podužna sabijanja promena znaka indukovane torzije se javlja na  $\varepsilon_z \approx -0.8\%$ . S'obzirom na jako male vrednosti indukovane torzije, razlika verovatno potiče zbog različitih početnih (relaksiranih) konfiguracija nanotuba. Kao što je već rečeno, u našem pristupu optimalne nedeformisane konfiguracije su dobijene primenom procedure prilagođene na beskonačne tube i one su malo torzirane u odnosu na idealne urolovane konfiguracije [15]. Za tube iz familije  $(8, i)$ , u čitavom opsegu istezanju od  $-5\%$  do  $5\%$  najveća indukovana torzija je zapažena kod tube  $(8, 3)$ , koja nije analizirana u prethodnim radovima [20, 23]. Kiralni ugao pomenute tube je oko  $15^\circ$ .



Slika 1.8: Deformacije indukovane podužnim istezanjem za tube  $(7, i)$ : na levoj strani je prikazana indukovana torzija, a na desnoj radialno širenje.

Dalja analiza je pokazala da se maksimalno sprezanje ne javlja nužno kod tuba sa kiralnim uglom najbližim  $15^\circ$ , kao što je pretpostavljeno u radu [20], već da zavisi i od dijametra i znaka podužne deformacije  $\varepsilon_z$ .

Na slici 1.8 (dole levo) je prikazana i dijametarska zavisnost  $\mathcal{I} \Rightarrow \mathcal{T}$  sprezanja na dva skupa tuba sa jednakim kiralnim uglom. Na slici se jasno vidi da je asimetričnost sprezanja posebno naglašena kod tuba sa malim dijametrom. Sa porastom dijametra njegov uticaj postaje sve manji. Razlika dijametara tuba  $(6, 3)$  i  $(4, 2)$  je oko 0.2 nm, a  $(12, 4)$  i  $(8, 4)$  je oko 0.3 nm, pri čemu je uticaj na sprezanje znatno veći kod prvog para tuba. Ako izuzmemo (najmanju) tubu  $(4, 2)$ , vrednost izraza  $d\gamma/d\varepsilon_z|_0$  je približno konstantna, što se, takođe, slaže sa ranijim rezultatima [20].

Podužne deformacije dovode i do promene radijusa ( $\mathcal{I} \Rightarrow \mathcal{R}$  sprezanje). Kod standardnih 3D kristala, ovaj tip sprezanja opisan Poasonovim efektom: za male deformacije je linearan i potpuno opisan jednim (Poasonovim) koeficijentom. U slučaju nanotuba ovo je samo delimično tačno, tj. važi samo od tuba sa većim

kiralnim uglovima, kao što je prikazano na slici 1.8 (desno). Cik-cak tube pokazuju upadljivo nelinearno ponašanje i za sasvim male vrednosti  $\varepsilon_z$ . Zavisnost sprezanja od dijametra je značajna i malo opada sa porastom samog dijametra. Uticaj kiralnog ugla je pre svega u smanjenju nelinearnosti.

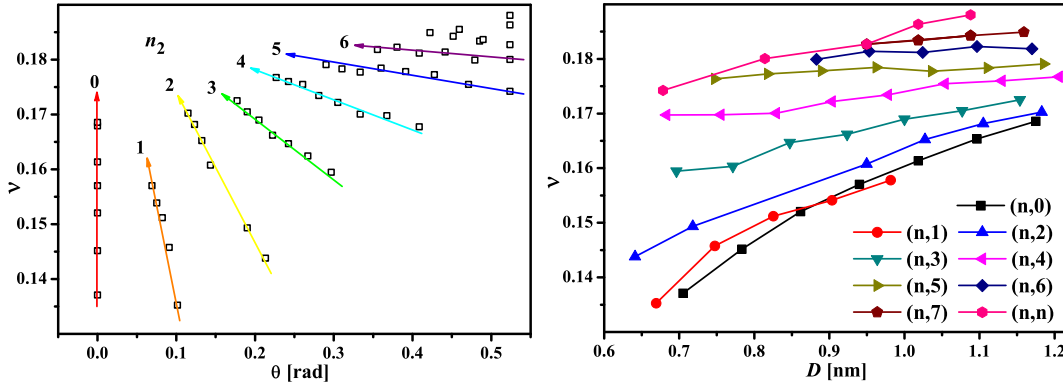
Kao i kod većine materijala, radijalna deformacija je negativna za pozitivno  $\varepsilon_z$ . Za jednaka podužna istezanja, radijalna kontrakcija se povećava sa porastom kiralnog ugla. Na primeru familije tuba prikazanih na sl. 1.8 (desno), vidimo da pri maksimalnom podužnom istezanju od 5 % radijus tube (7, 7) se smanji za 0.9 %, dok se radijus cik-cak tube (7, 0) smanji za svega 0.25 %. U slučaju podužnog sabijanja, uticaj kiralnosti je znatno manji, tako da na istoj slici vidimo da je maksimalno povećanje radijusa za sve tube iz date familije, u intervalu od 0.8 % do 1 %. Zanimljivo je da pri malim negativnim vrednostima za  $\varepsilon_z$  najjači odgovor je kod sedlastih tuba, dok je pri većim najjači odgovor cik-cak tuba. Kritično sabijanje nastaje pri  $\varepsilon_z = -3.5\%$ : u toj tački sve tube sa približnim dijametrom se ponašaju skoro identično. Povećanje srednjeg dijametra tube dovodi do pomeranja kritične tačke ka manjim vrednostima podužnog istezanja. Primera radi, za familiju (8,  $i$ ) kritična tačka je na  $\varepsilon_z = -3\%$ .

Kod nanotuba iste kiralnosti intenzitet  $\mathcal{I} \Rightarrow \mathcal{R}$  sprezanja raste sa dijametrom. Uticaj dijametra je prikazan na slici 1.8 (dole-desno): kod cik-cak tuba sprezanje raste sa dijametrom dok je kod akiralnih skoro zanemarljiv (poput  $\mathcal{T} \Rightarrow \mathcal{R}$  kod sedlastih tuba). Zavisnost Poasonovog koeficijenta (količnika)  $\nu$  prikazana je na sl. 1.9 i ima jednostavnu interpretaciju na krivama prikazanim na sl. 1.8: nagib tangente na krivu u nuli. Koeficijent je maksimalan kod sedlastih, a minimalan kod cik-cak tuba. Za tube velikog dijametra iznosi oko 0.17 što je blisko vrednosti eksperimentalnoj vrednosti za grafit od 0.165 [29]. Sa povećanjem kiralnog ugla raste i vrednost za  $\nu$ , tako da za sedlaste tube teži vrednosti od 0.19. Poasonov količnik za kiralne tube je između graničnih vrednosti za akiralne i raste (preciznije - neopada) sa porastom dijametra.

U literaturi posvećenoj dijametarskoj zavisnosti  $\nu$ , javljaju se različiti i često kontradiktorni rezultati. Popov sa saradnicima [30] je dobio nešto veće vrednosti za  $\nu$ , ali sa suprotnim ponašanjem sedlastih tuba: njihovi rezultati daju koeficijent koji monotono opada sa dijametrom. Ab initio proračuni [32, 33] daju, poput naših, porast  $\nu$  sa dijametrom (kod sedlastih tuba). Sa druge strane, model spiralnih štapova [21] daje različit rezultat: porast Poasonovog koeficijenta sa dijametrom



nezavisno od kiralnosti tube. Isti model daje i veće vrednosti koeficijenta kod cik-cak nego kod sedlastih tuba. Konačno, naši rezultati su u dobroj saglasnosti sa rezultatima reference [31], gde je rezultat dobijen proračunom na najvećem broju tuba (93, tj. sve sa dijametrom manjim od 1.4 nm).



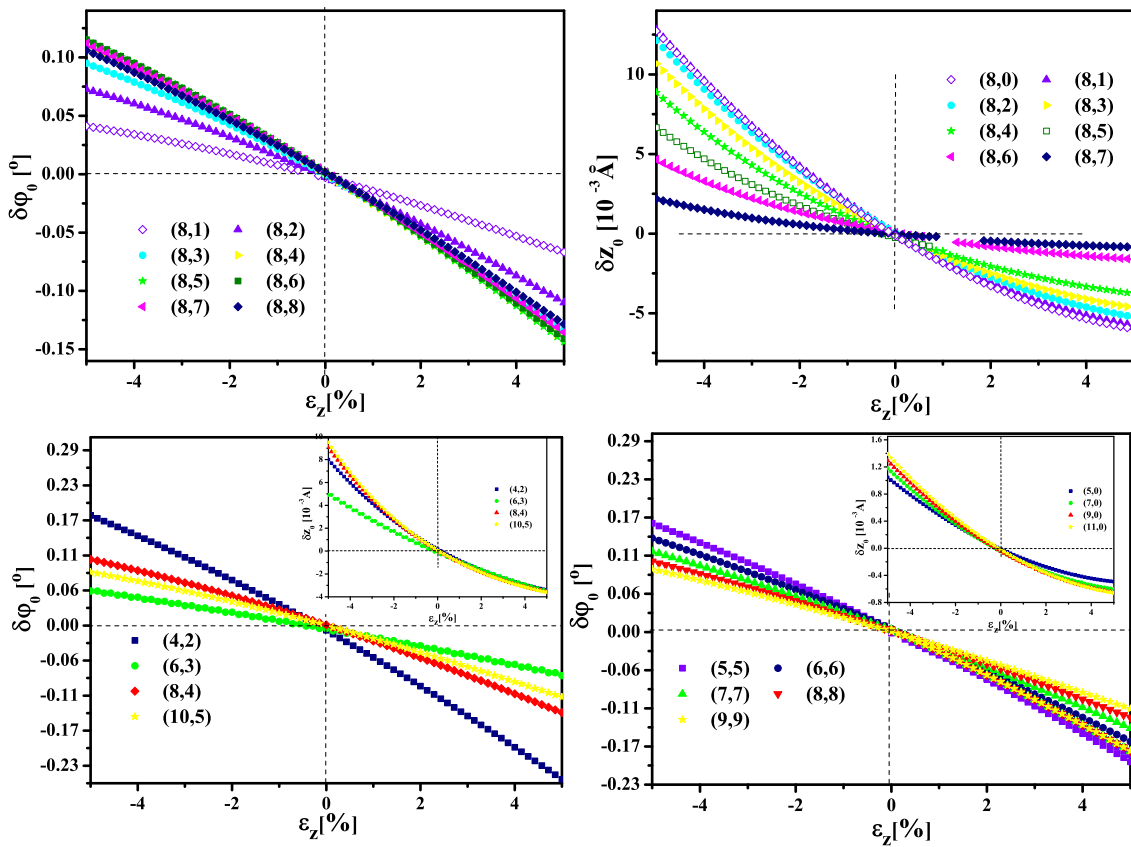
Slika 1.9: Zavisnost Poasonovog količnika od kiralnosti i dijametra nanotuba.

Kao u slučaju torzije, i istežanje dovodi do dimerizacije ali, kvalitativno različitog. Koordinate početnog atoma zavise od kiralnosti nanotuba i u slučaju sedlastih tuba  $z_0 = 0$ , dok je u slučaju cik-cak tuba  $\varphi_0 = 0$ . Pošto i akiralne tube i sam napon koji dovodi do istežanja imaju vertikalnu refleksionu simetriju, ona ne može biti narušena, pa je konačni rezultat da je prilikom istežanja ugaona dimerizacija kod cik-cak i podužna kod sedlastih tuba jednaka nuli.

Pozitivna podužna deformacija (istežanje), dovodi do smanjenja  $\delta\phi_0$  i  $\delta z_0$ , i obratno, podužno sabijanje dovodi do njihovog povećanja. Takođe, intenziteti indukovanih promena  $\delta\phi_0$  i  $\delta z_0$  su manji. Zbog toga nema kritičnih tačaka u kojima bi odgovor menjao znak bez promene znaka uzroka - podužnog istežanja. Kompletno ponašanje je opisano grafikom u drugom i četvrtom kvadrantu. To se posebno odnosi na ugaonu dimerizaciju. Kao što se vidi na slici 1.10, na primeru familije tuba  $(8, i)$ , pri maksimalnom istežanju indukovano  $\delta\phi_0$  je u opsegu od  $-0.05^\circ$  za tubu  $(8, 1)$ , do  $-0.15^\circ$  za tubu  $(8, 5)$ , dok u slučaju sabijanja varira u opsegu od  $0.45^\circ$ , do  $0.12^\circ$  za iste tube. Na istoj slici (dole levo) prikazana je samo zavisnost od dijametra (na primeru tuba  $(2i, i)$ ). Zaključak je da je uticaj dijametra i kiralnog ugla na ugaonu dimerizaciju indukovanu istežanjem približno isti. To je razlog da je maksimalno sprežanje (unutar familije  $(8, i)$ ) zabeleženo kod tube  $(8, 5)$ : povećanje kiralnosti dovodi do većeg sprežanja, dok povećanje dijametra smanjuje sprežanje, pa pošto

su sličnog intenziteta, konačni rezultat je kompromis oba efekta.

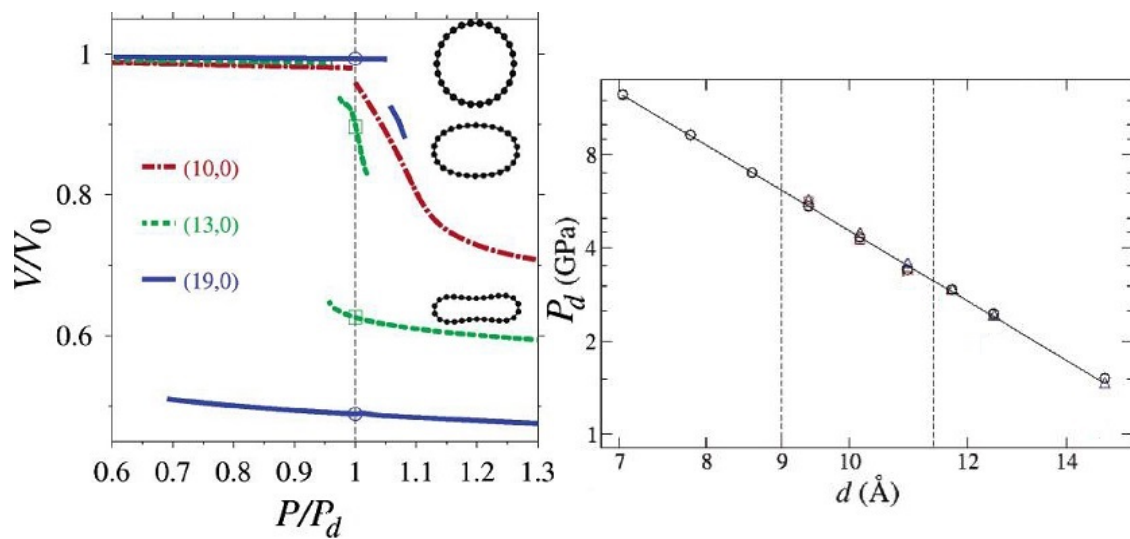
Podužna dimerizacija indukovana istežanjem je, za razliku od ugaone, uporediva sa istim efektom izazvanim torzijom. Intenzitet pri maksimalnom istežanju (i sabijanju) je nešto manji, tako da krive za čitavu familiju tuba ostaju unutar drugog i četvrtog kvadranta. Uticaj dijametra, prikazan na slici ispod u insetima, je nešto manji, tako da je dominantan uticaj kiralnog ugla. Na taj način, maksimalna podužna dimerizacija u okviru date familije tuba, je zabeležena kod cik-cak tube (8,0):  $\delta z_0 = -5.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$  za  $\varepsilon_z = 5\%$  i  $\delta z_0 = 12.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$  za  $\varepsilon_z = -5\%$ .



Slika 1.10: Zavisnost promene koordinata položaja početnog atoma prilikom podužnog istežanja za tube (8,  $i$ ): na levoj strani je prikazana promena  $\varphi_0$ , a na desnoj  $z_0$  koordinata. Dole - Uticaj dijametra na sprezanje torzije sa ugaonom i podužnom dimerizacijom

### 1.4.3 Komentar o radijalnim deformacijama

Pitanja torzije i istezanja izazvanih radijalnim širenjem i kompresijom imaju čisto akademski značaj zbog nemogućnosti širenja tube bilo kakvim eksperimentalnim postupkom. Mogućnost sabijanja pri visokim pritiscima naravno postoji, ali već pri pritiscima veličine 1.5 – 2.1 GPa dolazi do nagle promene oblika poprečnog preseka tube [34, 35], tj. tuba se spljošti i to na neregularan način. Rezultati reference [34] su ilustrovani na sl. 1.11. Kritični pritisci pri kojima dolazi do narušenja simetrije - kolapsa, zavise od dijametra tube i ta zavisnost je prikazana na grafiku na desnoj strani. Kod nanotuba dijametra oko 1.5 nm vrednost kritičnog pritiska ( $P_d$ ) je oko 1.5 GPa i raste sa smanjivanjem dijametra. Promena poprečnog preseka (a time i zapremine) je prikazana na levoj strani. Na pritiscima manjim od kritične vrednosti  $P_d$ , relativna promena zapremina je jako mala - maksimalno 1 % (kod malih tuba). Promena dijametra je srazmerna kvadratnom korenu iz poprečnog preseka, pa možemo smatrati da je za sve tube gotovo zanemarljiva. Konačno, i sam tip ponašanja zavisi izrazito od dijametra tube. Kod tuba manjeg dijametra prelaz je neprekidan, dok je kod tuba većeg dijametra skokovit sa histerezisnim ponašanjem (slika - levo).



Slika 1.11: Ponašanje nanotuba različitog radijusa pod pritiskom - rezultati preuzeti iz reference [34].

## Poglavlje 2

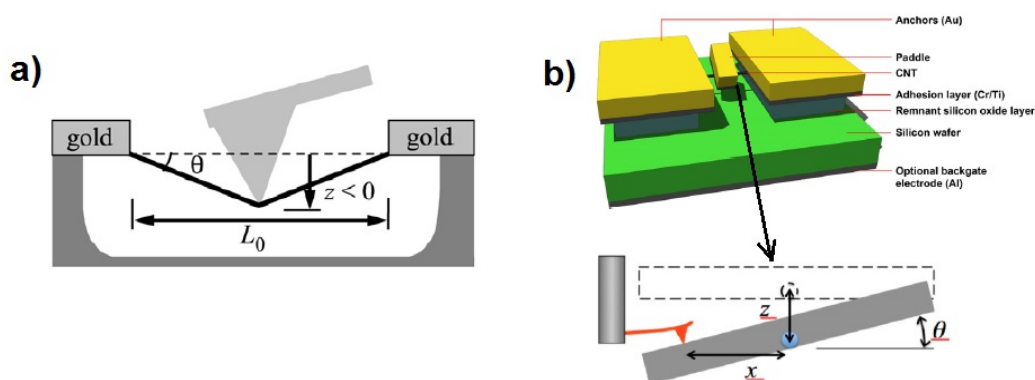
# Elektro-optičke osobine deformisanih nanotuba

Poznato je da elektronske osobine ugljeničnih nanotuba zavise od kiralnosti i dijametra [13, 14]. Kiralnim uglom je određen tip elektronskih zona: sedlaste tube su provodne, ostale tube sa  $n_1 - n_2 = 0 \pmod{3}$  su poluprovodne sa malim ("sekundarnim") procepom<sup>1</sup> (manji od  $100 \mu\text{eV}$ ), dok su one sa  $n_1 - n_2 \neq 0 \pmod{3}$  poluprovodne sa srednjom veličinom procepa (tipično između  $0.5 \text{ eV}$  i  $1 \text{ eV}$ ). Širina procepa kod poluprovodnih tuba je inverzno proporcionalna sa dijametrom tube, a sekundarnog sa kvadratom dijametra. Zbog toga se očekuje da svaka deformacije koja utiče na kiralni ugao i dijametar tube, takođe bitno utiče i na promenu elektronskih osobina. To je prvi put potvrđeno 1997. god. jednostavnim proračunom u okviru modela jake veze [38] (TB) u slučaju podužne deformacije tube. Nakon toga je usledio čitav niz radova koji su teorijski, u okviru preciznijih TB proračuna razmotrili ostale aspekte elektromehaničkog ponašanja nanotuba, kao što su: uticaj torzije [39], deformacije nanotuba sa jakom malim dijametrom [47], simultani uticaj istezanja i torzije [48], dok je u najuticajnijem radu sa ovom tematikom [40] (Yang i Han, u daljem tekstu Y-H), izvedena jednostavna formula sa jasnom geometrijskom interpretacijom. Formula i interpretacija su razvijeni korišćenjem zone-folding modela, i od tada se široko koriste prilikom tumačenja eksperimentalnih rezultata. Zbog postojanja mogućnosti da se na osnovu optičke apsorpcije odredi stepen deformacije, Jiang i saradnici [46] su analizirali uticaj deformacija na optičku apsorpciju, takođe koristeći Y-H model.

---

<sup>1</sup>Sekundarni procep je rezultat efekta zakrivljenja - odstupanje od  $sp^2$  hibridizacije, i uočljiv je kod nanotuba malog dijametra.

Elektromehaničke osobine su podvrgnute i eksperimentalnom ispitivanju [41, 42, 43, 44, 45]. Predmet merenja su električni transport nanotuba izoženih podužnim [41, 42] ili torzionim deformacijama [43, 44, 45]. Metod primenjen u slučaju podužno deformisanih tuba je direktno deformisanje tube AFM vrhom kao što je prikazano na slici 2.1 (a). Provodnost se meri od AFM vrha, kao jednog kontakta, ka jednom od krajevima kao drugom kontaktu. U oblasti između vrha i jednog od krajeva, možemo smatrati da je tuba homogeno istegnuta. Kod merenja provodnosti podvrgnutih torziji, primenjen je sledeći mehanizam: na sredinu nanotube je najpre zakačena metalna pločica, a zatim se preko pločice deluje momentom sile na nanotubu (slika 2.1 (b)). Treba istaći da je u takvoj postavci polovina tube uvrnuta u smeru kazaljki na satu, a druga polovina u suprotnom smeru. Eksperimenti su potvrdili kvalitativno ponašanje previđeno teorijski, ali kako nisu bili u mogućnosti da nezavisno odrede kiralnost ispitanih nanotuba, to je za interpretaciju rezultata korišćeni isti teorijski proračuni. Dakle, kvantitativna verodostojnost rezultata ostaje pod znakom pitanja.



Slika 2.1: Metod merenja električne provodnosti nanotube podvrgnute: a) podužnom istezanju, b) torziji. Slike preuzete iz ref. [42, 43].

## 2.1 Model Yanga i Hana

Model Y-H ima centralni značaj u relevantnoj literaturi, pa će i u tezi biti korićen kao referentni rezultat. U ovom poglavlju su rezultati reference [40] kratko rekapitulirani.

Model Y-H je izveden u dobro poznatom zone-folding modelu [14, 13] za dobijanje približno dobrih elektronskih zona kod nanotuba većeg dijametra. Suština zone-

folding metoda je u tome da nanotubu tretira kao traku isečenu iz grafena kojoj su nametnuti Born-fon Karmanovi granični uslovi u poprečom pravcu. Dakle, polazi se od elektronskih zona grafena, izračunatih u okviru TB aproksimacije. Zatim se, na osnovu Born-fon Karmanovih uslova odrede koje tačke prve Brillueneve zone pripadaju 1D Brilluenevoj zoni nanotube i elektronska stanja i energije u tim tačkama se proglašavaju za elektronska stanja nanotube.

Grafen se sastoji od jednog sloja ugljenikovih atoma gusto pakovanih u heksagonalnu rešetku. Rekordnu čvrstinu i Jangov moduo ima zahvaljujući kovalentnim vezama među dobro lokalizovanim  $sp^2$  hibridizovanim ugljenikovim orbitalama. Za elektronske osobine u okolini Fermijevog nivoa, odgovorne su  $p_{\perp}$ -orbitale normalne na ravan rešetke. U najjednostavnijoj TB aproksimaciji sa jednom  $p_{\perp}$  orbitalom po atomu i interakcijom samo među prvim susedima, dijagonalizacijom  $2 \times 2$  Hamiltonijana, dobija se da je energija elektrona data izrazom:

$$E_{\pi,\pm}(\mathbf{k}) = \epsilon_{\pi} \pm |V_{pp\pi}| |\gamma_{\mathbf{k}}|, \quad (2.1)$$

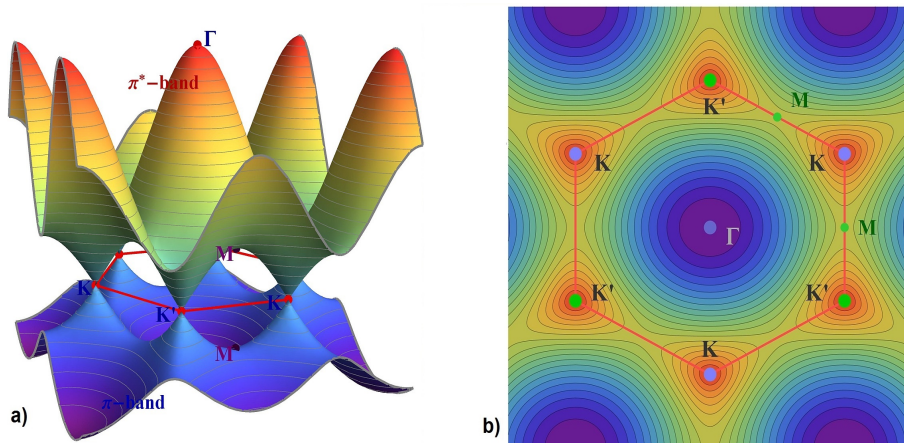
$$\gamma_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1,2,3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}, \quad (2.2)$$

$$|\gamma_{\mathbf{k}}| = \sqrt{3 + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3)) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3))}.$$

Pritom je, sa  $\epsilon_{\pi} = \langle 0 | H_0 | 0 \rangle$  označena energija elektrona u 2p orbitali, a sa  $|V_{pp\pi}|$  hopping parametar između dve  $p_{\perp}$  orbitale na prvim susedima. Često se umesto navedene za hopping parametar koristi oznaka  $t_0$ . Zonska struktura grafena definisana jednačinom 2.1 je prikazana na slici 2.2. Provodna  $\pi^*$  i valentna  $\pi$  zona se dodiruju u uglovima Brillueneve zone, tj. Fermijevim tačkama, označenim sa  $K$  i  $K'$ . Ako posmatramo energetske površi u maloj okolini tačaka dodira, vidimo da imaju konusni oblik. To je posledica forme Hamiltonijana razvijenog u red po malim  $k$  u okolini tačaka  $K$  i  $K'$  i ekvivalentan je Dirakovom Hamiltonijanu za bezmasene fermione sa indeksom podrešetke umesto spina ("pseudospin"). Materijali sa takvim oblikom elektronskih zona se obično nazivaju semimetalima, u ovom slučaju sa linearnom disperzionom relacijom.

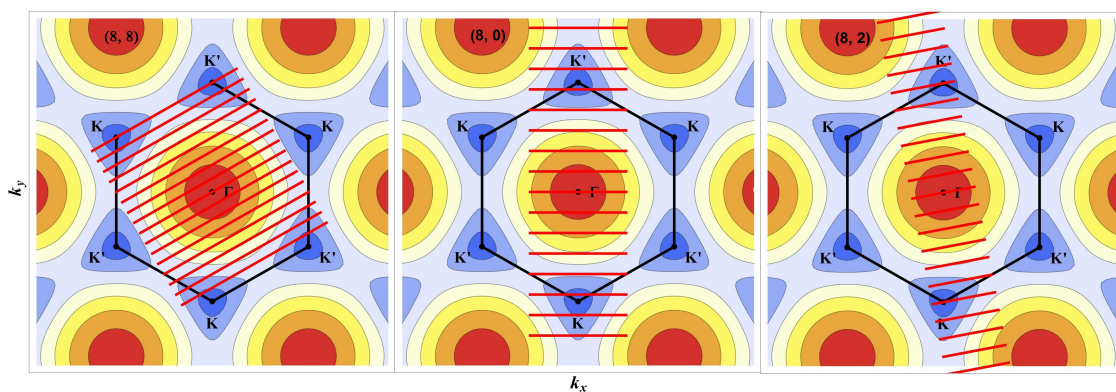
Kao što je već pomenuto, kompaktni ili Born-fon Karmanov uslov, kojim od Brillueneve zone grafena dobijamo zona nanotube glasi,

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{C} = 2\pi q,$$



Slika 2.2: Elektronske  $\pi$  zone grafena: a) 3D i b) 2D konturni grafik. Simetrične tačke ( $\Gamma$ , K, K', M) u Brillouinovoj zoni su posebno označene.

gde je sa  $\mathbf{C}$  označen kiralni vektor, a sa  $q$  ceo broj koji prebrojava zone. Dakle, elektronska stanja nanotuba su ona koja leže na paralelnim linijama (bi)ortogonalnim na kiralni vektor  $\mathbf{C}$ . U zavisnosti od dijametra i kiralnosti nanotube one mogu da sadrže Fermi tačke grafena. Ako ih sadrže tada su provodne, a ako ne, onda su poluprovodne. Nekoliko primera je prikazano na slici 2.3. Sedlaste tube su uvek provodne jer se jedna od  $k$  - linija tube poklapa sa ivicom šestougaone zone grafena, pa samim tim sadrži i Fermi tačke. U ostalim slučajevima  $k$  - linije tube leže pod nenultim uglom u odnosu na ivicu šestougaone zone, ali može da sadrži pojedina temena, i upravo to se dešava u slučaju kada je razlika kiralnih indeksa tube deljiva sa 3. U ostalim slučajevima dobijamo poluprovodne tube (primer pod b) na slici 2.3).



Slika 2.3: Brillouinova zona grafena i nanotube a) (8, 8), b) (8, 0) i c) (8, 2).

Dejstvom napona na grafen vektori iz direktnog (konfiguracionog) prostora se transformišu na način opisan izrazom:  $\mathbf{r} = (\hat{I} + \hat{\varepsilon})\mathbf{r}_0$ , kao što je već navedeno u prethodnoj glavi. Briluenova zona tako deformisane rešetke više nije pravilni šestougao, jer se i vektori u recipročnom prostoru transformišu kontragradijentno od direktnog:  $\mathbf{k}_0 = (\hat{I} + \hat{\varepsilon})^T \mathbf{k}$ , gde je sa  $\mathbf{k}$  označen deformisan recipročni vektor, a sa  $\mathbf{k}_0$  nedeformisan. Ključna ideja Y-H modela je primena inverzne kontragradijentne transformacije u recipročnom prostoru tako da su  $k$  - linije tube invarijantne na deformacije, jer su invarijantni svi izrazi definisani preko skalarnog proizvoda vektora direktnog i recipročnog prostora:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{k}(\hat{I} + \hat{\varepsilon})\mathbf{r}_0 = (\hat{I} + \hat{\varepsilon})^T \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0 = \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0.$$

Znači, da bi dobili izraz za promenu procepa deformisane tube, potrebno je da utvrdimo koliko se Fermi tačke  $\mathbf{k}_F$  pomere prilikom deformacije u odnosu na invarijantne  $k$  - linije nanotube (one više ne leže u temenima šestougaozone zone -  $K$  i  $K'$ ). Položaji Fermi tačaka  $\mathbf{k}_F$  su definisane sekularnom jednačinom:

$$E(\mathbf{k}_F) = |H(\mathbf{k}_F)| = 0.$$

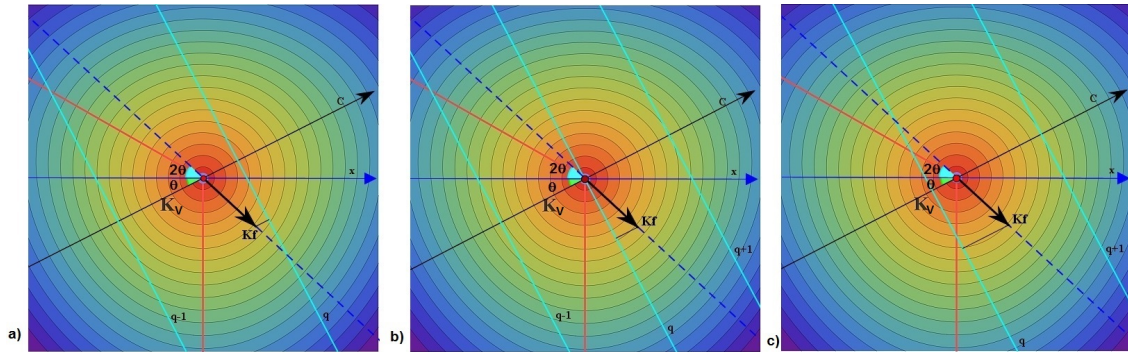
Ako novi (deformisani) položaj Fermi tačke napišemo kao  $\mathbf{k}_F = \mathbf{k}_V + \Delta\mathbf{k}_F$ , gde  $\mathbf{k}_V$  označava Fermi tačku u nedeformisanom slučaju (teme šestougla), i sekularnu jednačinu razvijemo do prvog reda po (deformacijama)  $\varepsilon_{ij}$  i (pomeranju Fermi tačke)  $\Delta\mathbf{k}_F$  dobijamo:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k} - \mathbf{k}_F) &= \pm \frac{3}{2} t_0 d_0 |\mathbf{k} - \mathbf{k}_F|, & (2.3) \\ |\mathbf{k} - \mathbf{k}_F|_q &= \left| \frac{1}{3R} [3q - (n_1 - n_2) - \Delta k_F^C] \right|, \\ \Delta k_F^C d_0 &= (1 + \nu) \varepsilon_z \cos 3\theta + \gamma \sin 3\theta. \end{aligned}$$

U navedenim izrazima  $n_1$  i  $n_2$  su kiralni indeksi tube,  $R$  je radijus,  $\theta$  kiralni ugao,  $\nu$  Poasonov koeficijent,  $t_0$  i  $d_0$  su hopping parametar i međuatomsko rastojanje u nedeformisanom slučaju;  $E(\mathbf{k} - \mathbf{k}_F)$  je izraz za energiju u okolini tačke  $\mathbf{k}_F$ ,  $|\mathbf{k} - \mathbf{k}_F|_q$ , daje rastojanje tačke  $\mathbf{k}_F$  od  $q$ -te  $k$  - linije nanotube, dok  $\Delta k_F^C$  označava komponentu  $\Delta\mathbf{k}_F$  duž kiralnog vektora. Formula 2.3 se može iskoristiti i za izračunavanje gustine elektronskih stanja oko Fermijevog nivoa (izvod po  $k$ ). Dobija se po jedan lokalni



maksimum (Van Hove singularitet, VHS) za svaku vrednost  $k$  koja odgovara minimalnom rastojanju  $\mathbf{k}_F$  od neke  $k$  - linije tube, pa prema tome mogu biti numerisani oznakama  $q$  kojima su označene same  $k$  - linije. Rezultat opisan formulom 2.3 se može ilustrovati jednostavnom geometrijskom konstrukcijom prikazanom na sl. 2.4 za slučaj istezanja. Na slici je prikazan pravac vektora biortogonalnog na kiralni vektor  $\mathbf{C}$  crnom bojom, ivice Brillueneve zone crvenim linijama, dok su  $k$  - linije tube prikazane svetlo zelenom bojom. Pravac duž kojeg se prilikom deformacije pomera Fermijeva tačka  $\mathbf{k}_F$ , na slici prikazan isprekidanom plavom linijom, nagnut je pod uglom  $3\Theta$  u odnosu na pravac kiralnog vektora. Intenzitet vektora pomeranja  $\mathbf{k}_F$  tačke, prema formuli 2.3, direktno je proporcionalan deformaciji. Crna duž prikazuje rastojanje Fermijeve tačke u deformisanom slučaju, od najbliže  $k$  - linije. U slučaju torzije, konstrukcija ostaje ista, samo je linija pomeranja  $\mathbf{k}_F$  tačke zarotirana za  $90^\circ$ .



Slika 2.4: Pomeranje Fermi tačke prilikom podužne deformacije u slučaju nanotube iz različitih klasa po modulu 3: a)  $(n_1 - n_2) = -1$ , b)  $(n_1 - n_2) = 0$  i c)  $(n_1 - n_2) = 1$ .

Iz Y-H modela slede sledeći zaključci. Podužna i radijalna deformacija ne menjaju širinu elektronskog procepa kod sedlastih tuba (jer je u tom slučaju  $\cos 3\theta = 0$ ), a torzija ne utiče na širinu procepa kod cik-cak tuba (kod njih je  $\sin 3\theta = 0$ ). Ukratko, sa porastom kiralnog ugla torzija ima sve veći uticaj na elektronske osobine, a podužna i radijalna deformacija sve manji. Kvalitativna promena elektronskog procepa je određena klasom kiralnih indeksa po modulu 3. Drugim rečima, sve tube je moguće na osnovu razlike kiralnih indeksa po modulu 3 podeliti u tri klase,  $(n_1 - n_2) = -1, 0, 1$ , a elektronske osobine svih tube iz iste klase se menjaju na kvalitativno isti način. To se najbolje vidi na slici 2.4. Kod tuba iz klase -1, deformacija pozitivnog znaka smanjuje procep, a negativnog znaka povećava. Kod tuba iz klase 1 imamo obrnuti efekat, dok kod tuba iz klase 0, koje su u nedeformi-

sanom stanju provodne, deformacija oba znaka dovode do otvaranja procepa. Izvod (brzina) promene procepa po deformaciji,  $\frac{dE_g}{d\sigma}$ , direktno zavisi od kiralnog ugla  $\theta$ . U slučaju torzije, raste sa porastom  $\theta$ , tj. najbrže se menja procep kod sedlastih tuba, dok se procep cik-cak tuba uopšte ne menja. Kod istezanja važi suprotno pravilo: procep opada sa porastom  $\theta$ , tako da se kod sedlastih tuba uopšte ne menja. Pošto se  $k$  - linije tube javljaju u parovima, sa leve i desne strane  $\mathbf{k}_F$  tačke, svaki put kada se Fermi tačka pomeri na levo ili desno, od jedne linije se udaljava, a ka drugoj se približava za istu vrednost. Posledica je da se prilikom deformacije polovina van Hov singulariteta (iste parnosti broja  $q$ ) pomera za istu vrednost  $k$  nadesno, a druga polovina za istu vrednost nalevo. To je prosta posledica linearnosti modela (razvoja po deformacijama i  $\Delta\mathbf{k}_F$ ). Konačno, sa slike 2.4 je jasno da je promena elektronskog procepa sa deformacijom periodična. Prilikom deformacije dolazi do pomeranja  $\mathbf{k}_F$  u transformisanom  $k$  prostoru. Kod malih deformacija, ona ostaje i dalje u okolini  $k$  - linije nanotube kojoj je bila najbliža pre primene deformacije. Međutim, sa povećanjem deformacije, u nekom trenutku se  $\mathbf{k}_F$  nalazi na sredini između dve  $k$  - linije nanotube. Daljim povećanjem deformacije počinje da se približava sledećoj  $k$  - liniji, tako da otvaranje procepa prelazi u zatvaranje i obratno. Oscilatorno ponašanje je potvrđeno eksperimentom [42, 43], kao i činjenica da je period obrnuto srazmeran dijametru tube, što model Y-H i predviđa<sup>2</sup>. Naravno, treba ponoviti da model primenljiv, pre svega za energije u blizini Fermijeovog nivoa, i pri malim deformacijama.

Imajući u vidu značaj problema, i pored svih navedenih publikacija, elektro-optičke osobine deformisanih nanotuba jos uvek nisu dovoljno detaljno analizirane. Jer, kao što je već naglašeno u uvodu, u najizazovnije potencijalne primene karbon-skih nanotuba spada i njihova upotreba za NEMS (NanoElectroMechanical Systems) i NOEMS (NanoOptoElectroMechanical Systems) senzore [7]. Za uspešnu primenu je potrebno detaljno poznavanje uticaja mehanickih deformacija na elektronske energije i optičke ekscitacije nanotuba.

Osnovni nedostaci u navedenim publikacijama su korišćenje jednostavnog modela - TB sa interakcijom među prvim susedima, koriscenje uprošćenih elektronskih stanja, mali uzorak analiziranih tuba i, što je najvažnije, zanemaren je uticaj deformacionih sprezanja (relaksacionih efekata). Jedino sprezanje koje su uzeli u obzir je posledica Poasonovog efekta - veza podužne i radijalne deformacije preko Poasonovog

---

<sup>2</sup>Rastojanje između dve susedne  $k$  - linije tube je obrnuto srazmerno dužini kiralnog vektora.

količnika (u radovima [40, 46] uzeta je vrednost  $\nu = 0.2$ ).

Jedan od osnovnih ciljeva teze ja da se u okviru verodostojnijeg modela i uzimanjem u obzir deformacionog spreznjanja sveobuhvatno opiše ponašanje elektronskog procepa, van Hov singulariteta u elektronskoj gustini stanja i maksimuma optičke provodnosti, pri istezanju i uvrtnanju kao i stepen uticaja na elektronske energije i optičke ekscitacije u slučaju različitih tipova deformacije. U tom cilju, u svim fazama računa sprovedena je procedura sa potpunom primenom simetrije sistematski na sve tube sa dijametrom manjim ili jednakim 1.3 nm.

## 2.2 Rezultati

Relaksaciona procedura i rezultati njene primene na homogeno deformisane tube su detaljno analizirani u prethodnom poglavlju. Ukratko, za svaku tubu dijametra manjeg od 1.3 nm i za svaku deformaciju definisanu skupom veličina  $\varepsilon_z$  i  $\gamma$  iz intervala  $(-5\%, 5\%)$  i  $(-5^\circ, 5^\circ)$ , određene su optimalne relaksirane konfiguracije, tj. određena preostala četiri relaksaciona parametra tako da Brenner-Tersovljev potencijal bude minimalan. Tako dobijene konfiguracije iskorišćene su kao ulazni podaci za izračunavanje elektronskih energija, gustina stanja i optičke provodnosti. Proračun elektronskih energija i stanja, je urađen u okviru teorije funkcionala gustine prilagođene za aproksimaciju jake veze ("Density Functional Tight Binding", DFTB) [49] pomoću POLSym programa [50] u  $sp^3$  modelu ( $2s$  i tri  $2p$  orbitale Slejterovog tipa po ugljenikovom atomu) sa međuatomskom interakcijom do četvrtog nivoa suseda i uz primenu ukupne linijske grupe simetrije. Hibridizacija i efekti krivine su uzeti u obzir. Optička provodnost je izračunata u dipolnoj aproksimaciji.

Prilikom prezentovanja rezultata usvojena je sledeća konvencija: nulta energija je definisana najvišim popunjenim elektronskim stanjem (HOMO), tj. odgovara Fermijevom nivou. Ova konvencija je posebno pogodna za analizu elektronske gustine stanja i poređenje sa Y-H modelom iz sledećeg razloga. Kod svih nanotuba sa nultim procepom (svih osim sedlastih), na nultoj (HOMO) energiji leži jedan van Hov singularitet i u odnosu na njega numerišemo sve ostale. Pri minimalnoj torziji taj se pik formira i kod sedlastih tuba, tako da je pravilo, zapravo, univerzalno. Na osnovu Y-H modela:

- energija svakog drugog VHS-a u odnosu na nulti se ne menja pri deformacijama,

- promena energije ostalih pikova (u odnosu na nulti) je ekvidistantna.

Dakle, svako odstupanje od Y-H modela je neposredno vidljivo na grafiku, kao i veličina odstupanja.

Sa teorijskog aspekta, za tačan opis uticaja deformacija na elektro-optičke osobine nanotuba dovoljno je opisati promenu energije Van Hove singulariteta u elektronskoj gustini stanja. Promenu elektronskog procepa je moguće očitati iz razlike energija VHS-a na Fermijevom nivou i iznad njega, a optičku provodnost iz razlike energija svih parova VHS između kojih su dozvoljeni vertikalni elektronski prelazi. Međutim, za eksperimentalnu proveru rezultata, prioritet je obnut: moguće je odrediti veličinu procepa i energije na kojima dolazi do maksimalne apsorpcije. Stoga ćemo, radi kompletnosti opisa, pod elektro-optičkim osobinama podrazumevati veličinu elektronskog procepa, gustinu stanja i optičku provodnost za polarizaciju duž  $z$  ose,  $\sigma_z$ .

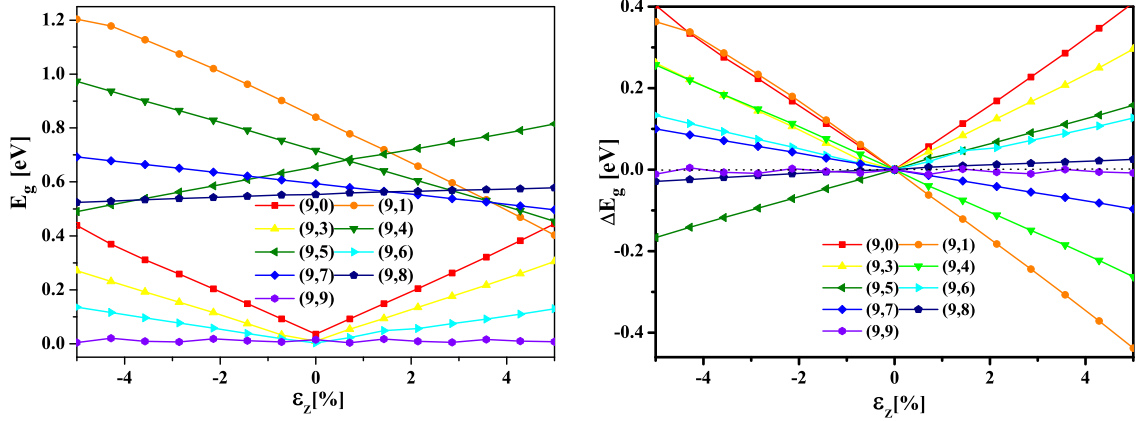
### 2.2.1 Uticaj istežanja na elektro-optičke osobine

Kvalitativne odlike uticaja podužne deformacije na elektronske osobine nanotuba ostaju nepromenjene i u prisustvu deformacionih sprežanja. Primarni uticaj deformacije se sastoji u otvaranju-zatvaranju elektronskog procepa i efekat je prikazan na slici 2.5. Kao što predviđa Y-H model, promena širine procepa,  $\frac{dE_g}{d\varepsilon_z}$ , je linearna i brzina promene opada sa porastom kiralnog ugla. Znak funkcije  $\frac{dE_g}{d\varepsilon_z}$  je određen veličinom  $n_1 - n_2 \pmod{3}$ <sup>3</sup>. Zapažamo da podužna deformacija ne može dovesti do otvaranja procepa kod sedlastih tuba, čak i nakon uzimanja u obzir relaksacionih efekata. Razlog je simetrijski: istežanje ne može indukovati torziju ni podužnu dimerizaciju, a uticaj indukovane promene radijusa i ugaone dimerizacije je, kao što će kasnije biti objašnjeno, kod sedlastih tuba zanemarljiv. Vrednosti promene širine procepa se, u opsegu deformacija od  $-5\%$  do  $5\%$ , maksimalno menjaju za oko  $\pm 0.4$  eV, kod cik-cak i tuba malih kiralnosti. Po apsolutnoj vrednosti, promene su približno simetrične.

S'obzirom da je uticaj na elektronske osobine maksimalan kod cik-cak tuba, promene gustine stanja izazvana podužnom deformacijom najbolje se vidi kod njih. Za

---

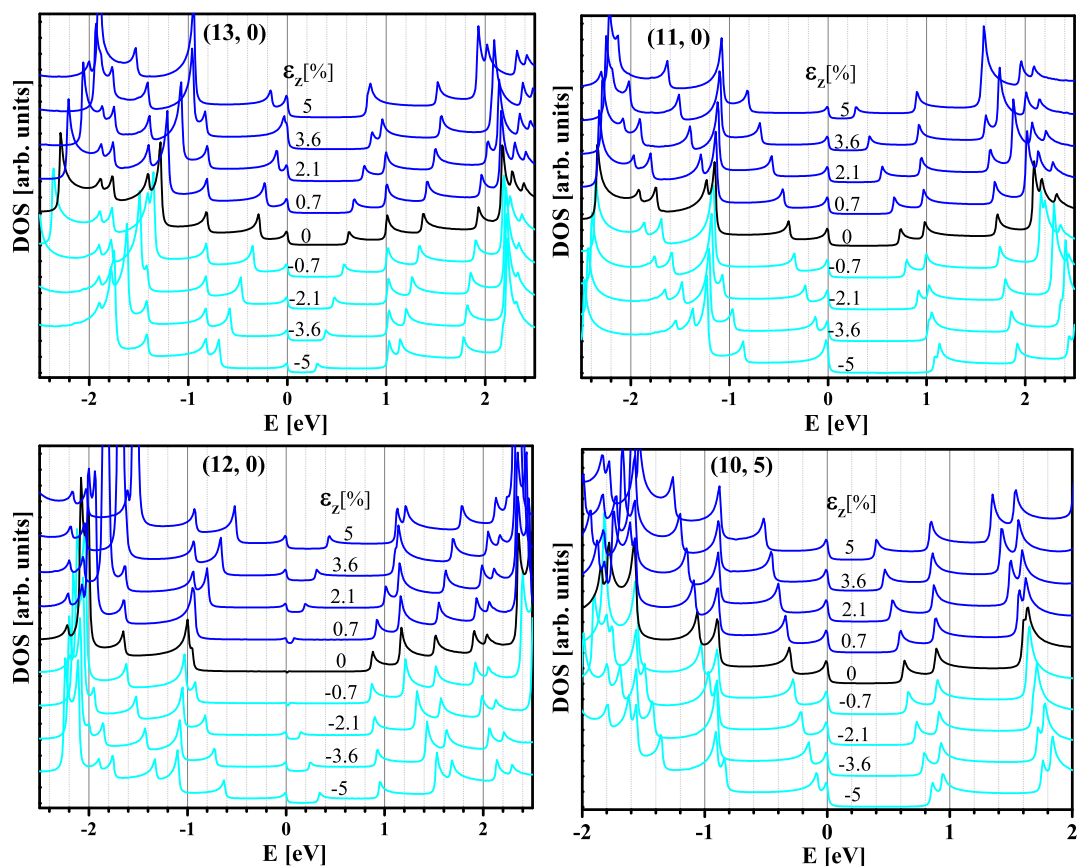
<sup>3</sup>Mnemotehničko pravilo glasi: za tube iz klase -1 širina energetskog procepa opada sa porastom deformacije, iz klase 1 raste, a za tube iz klase 0, raste pri porastu apsolutne vrednosti deformacije.



Slika 2.5: Širina elektronskog procepa i njegova promena u funkciji istežanja na primeru nanotuba iz familije  $(9, i)$ .

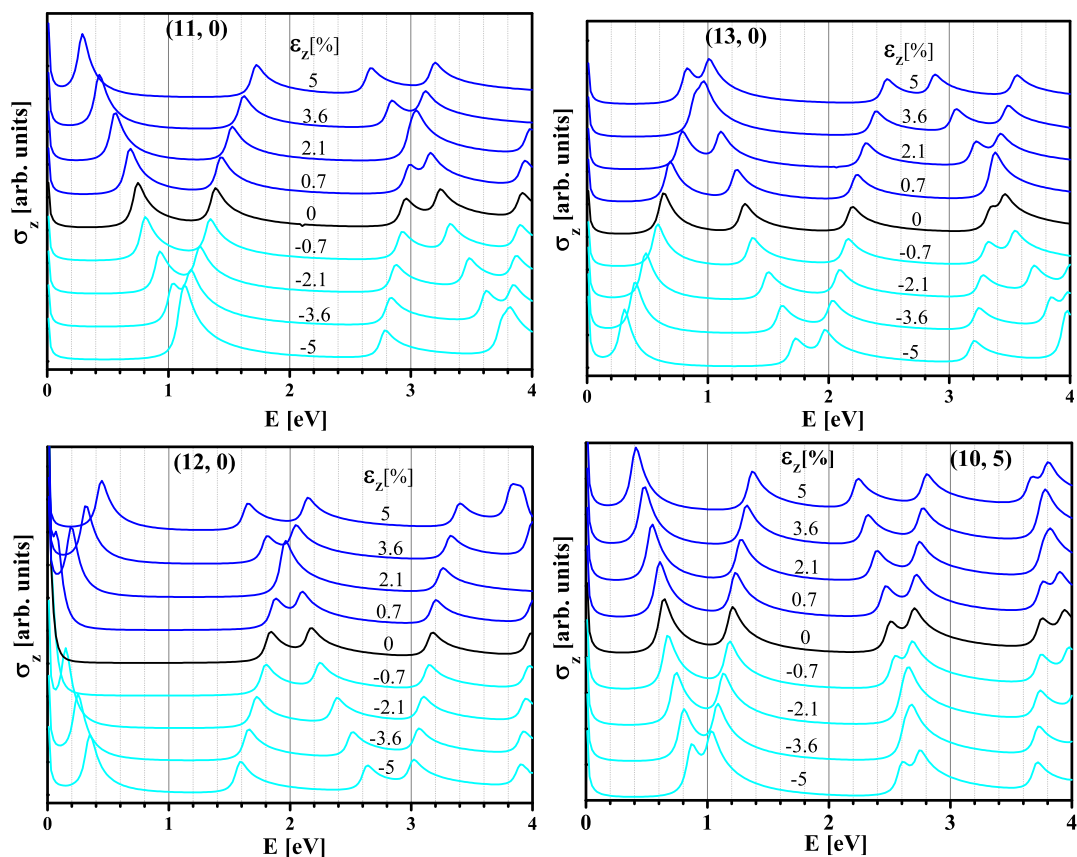
opis različitih tipova potrebno je izabrati tri tube u nizu  $(n, 0)$ ,  $n = 11, 12, 13$ , kao što je i učinjeno na slici 2.6. Tuba  $(10, 5)$  je prikazana radi poređenja. Na datoj slici je moguće proveriti tačnost ostalih predviđanja Y-H modela: naizmeničnost i ekvidistantnost promene energije van Hov singulariteta prilikom deformacije. U slučaju tuba iz klasa -1 i 1, pravilo je približno primenljivo, ali samo na pikove u intervalu od -1 eV do 1 eV. Na energijama izvan datog intervala se menja energija svih VHS i to za različite vrednosti. Situacija je drastičnija kod tube iz klase 0. Kod nje, izuzev fiksiranog po definiciji, nema pika sa nepromenljivom energijom. Takođe, izražena je asimetrija pomeranja energije VHS-a u odnosu na promenu znaka deformacije. Na primeru tube  $(10, 5)$ , vidimo jasno smanjenje uticaja deformacije na promenu elektronskih stanja, ali i bolju primenljivost modela Y-H. Premda elektronska stanja nanotuba iz klasa -1 i 1 imaju stabilnije ponašanje, kod njih nije moguće postići zatvaranje procepa podužnim deformacijama iz testiranog intervala  $(-5\%, 5\%)$ , pošto su tipični procepi poluprovodnih tuba 0.5 eV i veći, a maksimalna promena širine procepa, u odnosu na ravnotežnu, je po apsolutnoj vrednosti oko 0.4 eV. Međutim, apsolutna promena energije VHS-a između maksimalne negativne i maksimalne pozitivne deformacije, je veća kod tuba iz klasa 1 i -1. To omogućava veće promene frekvencije apsorpcionih pikova u celom intervalu deformacija, što daje prednost navedenim tubama u mogućim optičkim primenama.

Veliki uticaj deformacija na elektronsku gustinu stanja prouzrokuje i značajne promene energije optičkih apsorpcionih maksimuma. Energije maksimuma optičke provodnosti je određena položajem pikova u gustini stanja (JDOS aproksimacija).



Slika 2.6: Promena energija van Hov singulariteta u elektronskoj gustini stanja prilikom podužne deformacije u slučaju cik-cak tuba iz različitih klasa po modulu 3 i tube(10, 5).

Na osnovu selekcionih pravila, u dipolnoj aproksimaciji za paralelnu polarizaciju, dozvoljeni su elektronski prelazi izmedju stanja (VHS-a) sa istim kvantnim brojem  $m$ , tj.  $-1 \rightarrow 1$ ,  $-2 \rightarrow 2$ , ... Pošto je u svakom od navedenih parova, po jedan od pikova paran, a drugi neparan (u odnosu na nulti koji je fiksiran konvencijom), tj. pri deformaciji jedan se dominantno pomera u odnosu na drugog, to znači da ponašanje svih maksimuma u optičkoj apsorpciji odgovara ponašanju pokretnih pikova u gustini stanja. Takođe, to znači da se energija *svih* maksimuma u optičkoj provodnosti menja prilikom deformacija. Pomeranje pikova u provodnoj zoni ka manjim energijama, smanjuje energiju elektronskih prelaza, dok isti efekat kod pikova u valentnoj zoni dovodi do njenog povećanja. Dakle, tipična evolucija grafika optičke provodnosti i apsorpcije pri deformaciji se sastoji u približavanju i udaljavanju pojedinih parova maksimuma. Primeri evolucija su prikazani na slici 2.7, na primeru



Slika 2.7: Promena energije maksimuma optičke provodnosti prilikom podužne deformacije u slučaju cik-cak tuba iz različitih klasa po modulu 3 i tube (10, 5).

istih tuba na kojima je prikazana promena gustine stanja. Evolucija zavisi od klase kojoj tuba pripada, kiralnosti i samog maksimuma. Jednostavno pravilo na osnovu kojeg možemo okarakterisati ponašanje pojedinih pikova je sledeće: za nanotubu iz date klase, najpre se uoči maksimum na najnižoj energiji - "prvi maksimum", koji je obično u IC oblasti; ako klasu kojoj pripada tuba označimo sa  $x$ , prvi maksimum će se pri pozitivnoj deformaciji pomerati ka manjim energijama za  $x = -1$ , ka većim za  $x = 0$  i  $x = 1$ , a pri negativnim deformacijama, ka većim za  $x = -1$  i  $x = 0$ , i ka manjim enegijama za  $x = 1$ ; maksimumi na većim energijama se pomeraju naizmenično.

Pikovi koji se kod tube (12,0) u ravnotežnoj konfiguraciji nalaze na energijama 1.8 eV i 2.2 eV, prilikom podužnog istezanja od 2.1% se stapaju u jedan pik na energiji nešto manjoj od 2 eV, dok su pri sabijanju od 5% razlika među njihovim energijama oko 1 eV, sl. 2.7. Međutim, zbog približne simetrije u odnosu na promenu

znaka veće promene energije apsorptivnih maksimuma je moguće dobiti kod tuba iz klasa 1 i -1. Kao što se vidi na istoj slici, kod tube (13, 0), prilikom deformacije od  $\varepsilon_z = 3.6\%$ , postoji apsorpcioni pik na energiji od 1 eV. Prilikom deformacije od  $\varepsilon_z = -5\%$ , deli se na dva pika, od kojih je jedan na energiji od 0.3 eV, a drugi od 1.85 eV, što daje promenu od 1.55 eV! Drugim rečima, upotreba cik-cak tuba iz klasa 1 i -1 omogućava maksimalno podešavanje apsorpcionog spektra podužnim deformisanjem tube. Kod pomenute tube (13, 0) je moguće postići dobru apsorpciju u čitavom vidljivom delu spektra primenom podužne deformacije u intervalu od  $-5.5\%$  do  $5.5\%$ . Kod tuba veće kiralnosti uticaj podužne deformacije je manji, tako da kod tube (10, 5) nije moguće postići promenu energije veću od 0.4 eV na celom intervalu deformacija. Efekat je ipak dovoljno izražen da mora biti uzet u obzir pri optičkim merenjima tuba izloženim mehaničkim naponima.

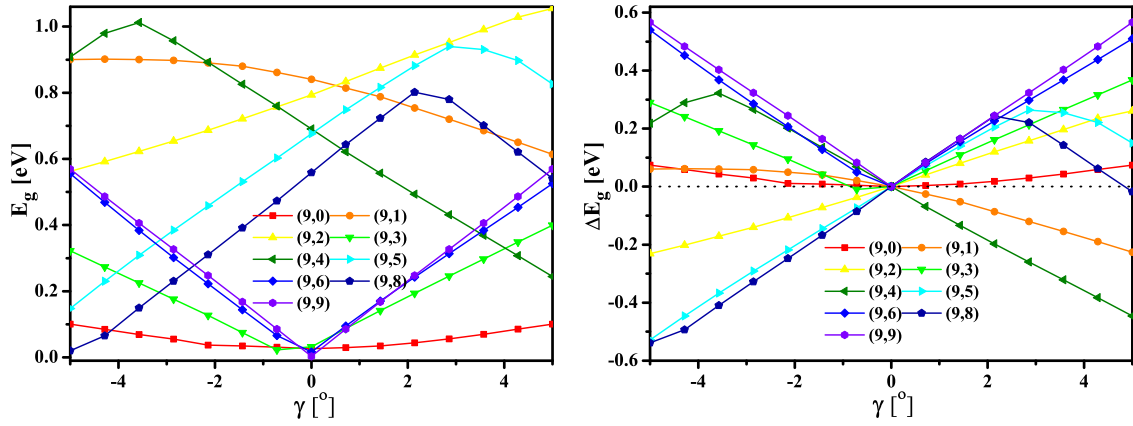
### 2.2.2 Uticaj torzije na elektro-optičke osobine

Slična analiza ponašanja elektronskih osobina je sprovedena i u slučaju uvrtnja u intervalu deformacija  $\gamma \in (-5^\circ, 5^\circ)$ . Kao i u slučaju istezanja, torzija dovodi do promene širine elektronskog procepa, kao što je prikazano na slici 2.8. Brzina promene procepa  $\frac{dE_g}{d\gamma}$  raste sa porastom kiralnog ugla i maksimalna je kod sedlastih tuba, što je u saglasnosti sa Y-H modelom. U slučaju tube (9, 9), ugao smicanja od  $\gamma = 5^\circ$  dovodi do otvaranja procepa od 0.6 eV. Međutim, model predviđa i da torzija ne dovodi do promene procepa kod cik-cak tuba, što u relaksiranom slučaju nije tačno. Na primeru tube (9, 0) vidimo da torzija od  $\gamma = 5^\circ$  dovodi do otvaranja procepa od oko 0.1 eV. Takođe, promena širine procepa kod tuba najmanje kiralnosti nije linearna kao što predviđa model i pored cik-cak tuba uočljiva je i na primeru tube (9, 1).

Kod kiralnih tuba (9, 4), (9, 5) i (9, 8) dolazi do promene znaka  $\frac{dE_g}{d\gamma}$  pri torziji od  $|\gamma| \approx 2^\circ - 3^\circ$ . To je efekat predviđen modelom, ali zavisi od dijametra tube. Kao što je pomenuto u poglavlju posvećenom modelu, što je veći dijametar, to bi frekvencija oscilacija trebalo da bude veća, odnosno, kod većih tuba bi trebalo da dođe do promene znaka pri manjim deformacijama. Kršenje ovog pravila kod sedlastih tuba je posledica uticaja deformacionog sprežanja.

Uticaj torzije na promenu elektronske gustine stanja je prikazan na slici 2.9 na primeru tuba velikog kiralnog ugla i iz različitih klasa (po modulu 3). Uticaj torzije iz intervala  $(-5^\circ, 5^\circ)$  je veći od uticaja podužne deformacije iz intervala





Slika 2.8: Širina elektronskog procepa i njegova promena u funkciji ugla smicanja na primeru nanotuba iz familije  $(9, i)$ .

( $-5\%$ ,  $5\%$ ). Direktna posledica te činjenice je da je primenom torzije moguće postići efekat otvaranja-zatvaranja procepa i kog kiralnih tuba. Očigledan primer je tuba  $(9, 8)$  iz klase 1, kod koje dolazi do zatvaranja procepa pri torziji  $\gamma = -5^\circ$ . S'obzirom da je u laboratorijskim uslovima lakše postići torziju od  $\gamma = \pm 5^\circ$  nego podužnu deformaciju od  $\varepsilon_z = \pm 5\%$  [37], usled čega je torzionom elektromehaničkom efektu posvećena nešto veća pažnja u primenjenim istraživanjima [37]. Međutim, uprkos izraženosti efekta, pravilo naizmeničnosti i ekvidistantnosti iz Y-H modela, je primenljivije u slučaju torzije: kako u većem intervalu energija elektronskih stanja, tako i za veći opseg deformacija. Jedan izuzetak od pravila je prikazan na slici 2.9, na primeru tube  $(8, 4)$  pri uglu smicanja od  $5^\circ$ : odstupanja VHS na  $-1$  eV i  $1.2$  eV su za oko  $0.1$  eV.

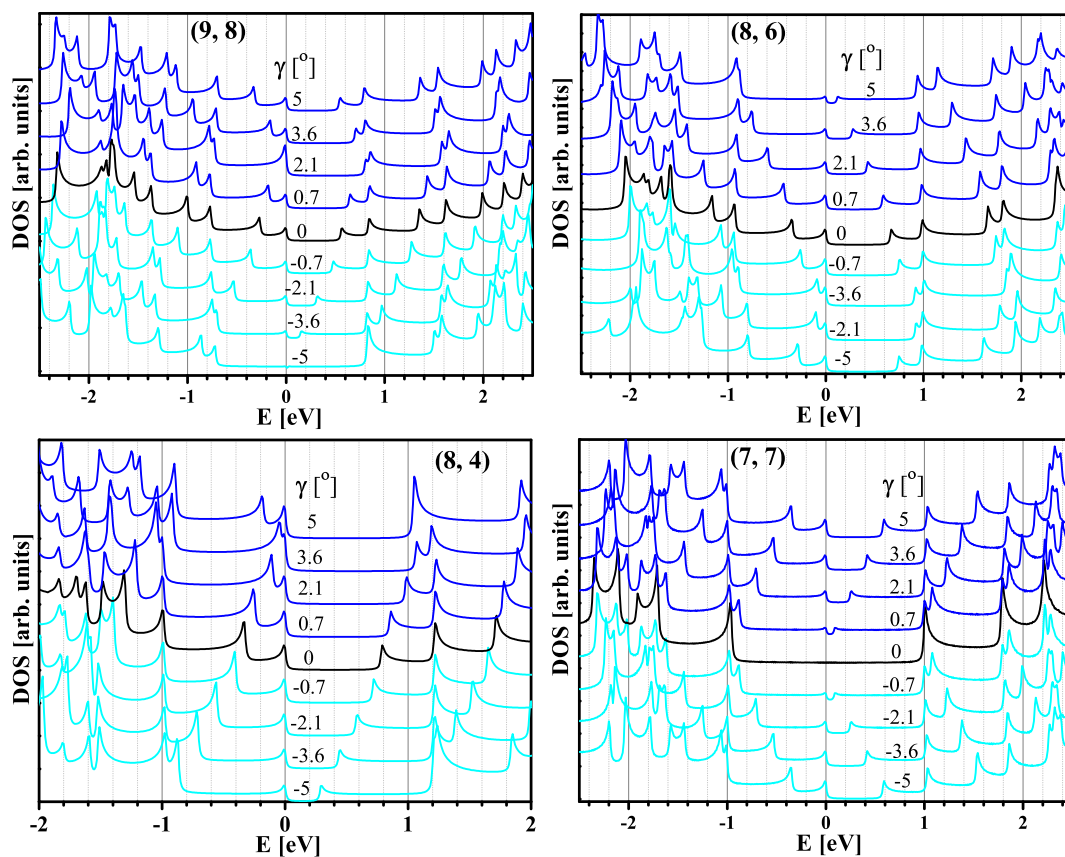
U slučaju torzije primenjene na sedlaste tube dolazi i do jedinstvenog efekta koji se ne javlja kod drugih tuba i tipova deformacija. To je efekat torzijom izazvanog udvajanja VHS-a i direktna je posledica narušenja simetrije u odnosu na vertikalnu refleksionu ravan. Na slici 2.9 je ilustrovan na primeru tube  $(7, 7)$ . Pored toga, svaka konfiguracija uvrnuta u jednom smeru se preslikava u odgovarajuću konfiguraciju uvrnutu u drugom smeru, tj. za elektronske energije one su potpuno nerazličive. Zbog toga je dovoljno prikazati promene elektronskih svojstava samo za torziju u jednom smeru; u drugom smeru su iste. Treba napomenuti da je simetrija na promenu smera torzije učuvana i kod mehaničkih svojstava, kao što je primećeno u glavi posvećenoj deformacionim sprežanjima, tako da uzimanje u obzir

deformacionog sprezanja ne može dovesti do asimetrije elektronskih svojstava.

Objašnjenje efekat torzijom izazvanog udvajanja van Hov singulariteta je sledeće. Pošto se efekat ispoljava u okolini Fermijevog nivoa, dovoljno je analizirati elektronske zone u jednostavnijoj  $p_{\perp}$  aproksimaciji. Simetrije elektronskih stanja su tada određene razlaganjem permutacione reprezentacije grupe simetrije sedlaste tube  $(n, n) - \mathbf{T}_{2n}^1 \mathbf{D}_{nh}$ . Razlaganje permutacione reprezentacije je:

$$\begin{aligned}
D^P &= {}_0A_0^+ + {}_0B_0^+ + 2 \sum_m {}_0E_{m,-m}^+ + {}_0A_n^+ + {}_0B_n^+ \\
&+ \sum_{m,k} {}_kE_m^A + \sum_{m,k} {}_kE_m^B + 2 \sum_{m,k} {}_kG_m + \pi E_{\frac{n}{2}}^{\pm}.
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Pošto se neke od ovih reprezentacija pojavljuju samo u tačkama na krajevima Brilloune zone, možemo ih isključiti iz razmatranja jer zanemarljivo doprinose gustini stanja. Elektronska stanja unutar zone pripadaju prostoru ireducibilnih reprezentacija  ${}_kG_m$ ,  ${}_kE_n^A$ ,  ${}_kE_0^B$ ,  ${}_kE_n^B$  i  ${}_kE_0^B$ . U slučaju četvorodimenzionalne reprezentacije  $G$ , koje se javljaju po dva puta u razlaganju, degeneracija je četiri, a stanja su invarijantna na  $\sigma_v$  refleksiju (nemaju odgovarajuću parnost). Ostale četiri reprezentacije su dvodimenzionalne, u razlaganju se javljaju po jednom i imaju  $\sigma_v$  parnost. Zone koje su odgovorne za provodnost sedlastih tuba pridružene su reprezentacijama  ${}_kE_n^A$  i  ${}_kE_n^B$ , i seku se na Fermijevom nivou. Zone kojima odgovaraju preostale dve reprezentacije,  ${}_kE_0^A$  i  ${}_kE_0^B$ , imaju energiju koja se od Fermijeve razlikuje za više od 5 eV, tako da ni one nisu relevantne za efekat. Dakle, nakon narušenja  $\sigma_v$  simetrije, zone pridružene reprezentacijama  ${}_kE_n^A$  i  ${}_kE_n^B$  se ne razlikuju ni po jednom kvantnom broju i na osnovu Landauvljevog pravila o nepresecanju ("non-crossing rule") se ne mogu dodirivati. To je razlog otvaranja procepa i nastanka prva dva van Hov singulariteta: onaj sa nižom energijom ostaje na Fermijevom nivou zbog konvencije. Razlog udvajanja VHSa prisutnih pri nultoj deformaciji, je cepanje degeneracije zona pridruženih  $G$  reprezentacijama. Naime, prilikom subdukovanja grupe  $\mathbf{T}_{2n}^1 \mathbf{D}_{nh}$  na  $\mathbf{T}_{2n}^1 \mathbf{D}_n$ , ireducibilna reprezentacija  ${}_kG_m$  postaje reducibilna i razlaže se na zbir dve dvodimenzionalne. To dovodi do smanjenja degeneracije i udvajanja odgovarajućih zona, a time i do udvajanja njima pripadajućih VHSa. Uticaj torzije na elektronsku gustinu stanja dovodi do totalne promene optičke provodnosti. Pomeranje pikova u provodnoj zoni ka manjim energijama, smanjuje energiju elektronskih prelaza, dok isti efekat kod pikova u valentnoj zoni dovodi do njenog povećanja. Primeri evolucija su prikazani na slici 2.10, na primeru istih tuba na kojima je prikazana promena

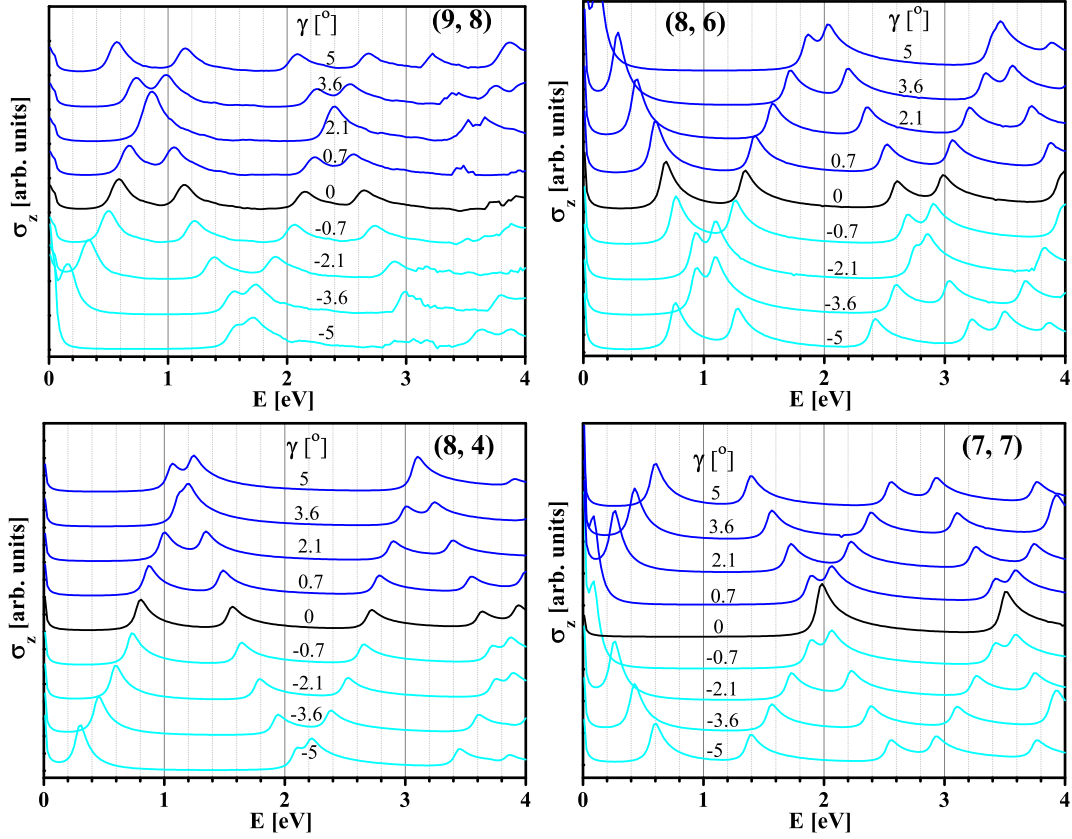


Slika 2.9: Promena energija van Hov singulariteta u elektronskoj gustini stanja prilikom uvrtnja u slučaju nanotuba velikog kiralnog ugla iz različitih klasa po modulu 3.

gustine stanja. Kao i u slučaju istezanja, evolucija zavisi od klase kojoj tuba pripada, kiralnosti i samog maksimuma. Posebno je jednostavno pravilo kod sedlastih tuba, kod kojih se prilikom torzije svaki od pikova najpre podeli na dva nova, koji se zatim prilikom povećanja deformacije razmiču (desni ide ka većim energijama, a levi ka manjim), kao što je prikazano na slici na primeru tube (7,7). Kod ostalih tuba pravilo je isto kao i kod istezanja.

Uticaj torzije na varijacija energije apsorpcionih maksimuma u intervalu od  $0^\circ$  do  $5^\circ$  je toliko velika da sa proizvoljnom tubom kiralnog ugla većeg od  $15^\circ$ , moguće postići apsorpciju na čitavom intervalu frekvencija od  $0 - 4 \text{ eV}/\hbar$ . Taj uslov je već ispunjen kod tube (8,4). Kod tuba veće kiralnosti, pomeranja apsorpcionih pikova su veća, tako da je moguće da pri različitim deformacijama kod iste tube dobijemo približno isti spektar u datom opsegu. Na primer, ako na slici 2.10 posmatramo

spektar deformisane (8,6) tube, na energijama 0 – 2 eV, vidimo da se spektri pri deformaciji od  $\gamma = -0.7^\circ$  i  $\gamma = -5^\circ$  u datoj oblasti poklapaju. Na nešto višim energijama, spektri pri deformacijama  $\gamma = -5^\circ$  i  $\gamma = 0.7^\circ$  su jako slični.



Slika 2.10: Promena energije maksimuma optičke provodnosti prilikom torzije u slučaju tuba velikog kiralnog ugla.

### 2.2.3 Uticaj deformacionog sprezanja

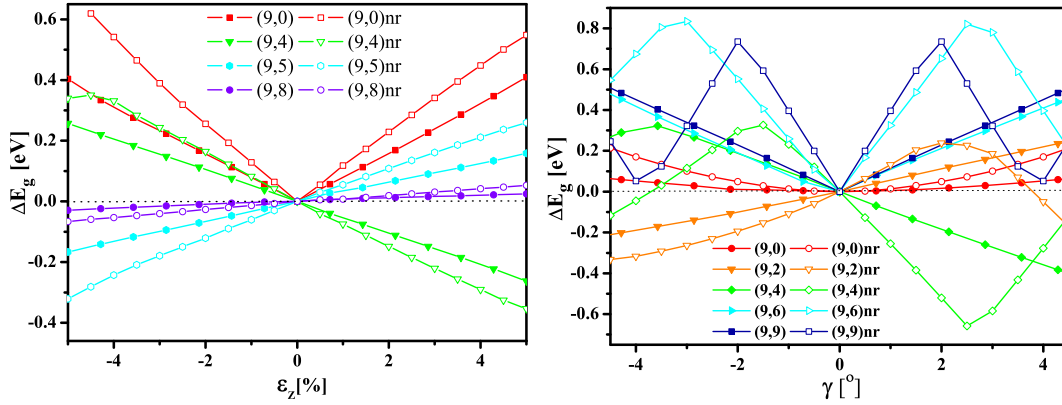
Pri analizi uticaja deformacionog sprezanja na elekto-mehanički efekat kod nanotuba, potrebno je odgovoriti na tri osnovna pitanja. Koliki je kvantitativan uticaj? Kako ga možemo kvalitativno okarakterisati? Koje od sprezanja ima dominantan uticaj?

Na pitanje kvantitativnog, a delimično i kvalitativnog uticaja, odgovor je moguće očitati sa slike 2.11, na kojoj je prikazana promena širine elektronskog procepa prilikom istežanja i torzije. Ako se posmatratraju male deformacije, očigledno je, da u

oba slučaja deformaciona sprezanja dovode do smanjenja elektro-mehaničkog efekta. U slučaju istezanja, smanjenje je za oko 30 %, kod nanotuba malog kiralnog ugla, na kojima je efekat najlakše izmeriti. Kod nanotuba kiralnog ugla oko 30°, uticaj relaksacionih efekata praktično dovodi do potpunog anuliranja ionako slabe promene procepa. Prilikom torzije, efekat je znatno drastičniji. Pored smanjenja brzine promene procepa i do 200 % kod sedlastih tuba, vidljiva su i dva dodatna efekta. Prvi je značajno povećanje perioda funkcije  $\Delta E_g(\gamma)$  koje ide i preko 100 % kod sedlastih tuba. Drugi je linearizacija iste funkcije, posebno uočljiva kod tube (9, 2) (sl. 2.11). Takođe, jasno je da promena procepa cik-cak tuba usled torzije nije efekat izazvan deformacionim sprežanjem, već upravo suprotno. Odsustvo pomenutog efekta u Y-H modelu je posledica (dvostruke) linearizacije.

Uticaj deformacionog sprežanja na elektro-mehaničko ponašanje na višim energijama, kao i na opto-mehanička svojstva, prikazan je na slici 2.12. Jasno je da smanjenje efekta nije ograničeno samo na elektronski procep, već i na VHSe. Na primeru gustine stanja kod tube (12, 0), dolazi do smanjenja energije i ostalih pikova podložnih uticaju istezanja. Pored toga, ni odstupanje dobijenih rezultata od Y-H modela u pogledu naizmeničnosti i ekvidistantnosti promene energije VHSa, nije posledica deformacionog sprežanja već je prisutna i u nerelaksiranim rezultatima. Značaj deformacionog sprežanja na energijama u opsegu 0 – 4 eV očigledan je na graficima optičke provodnosti (na istoj slici sa desne strane). Na njima se vidi koliko je evolucija apsorpcionih pikova sa deformacijom usporena. Pokušaj detektovanja stepena deformacije bez uzimanja u obzir relaksacionih efekata doveo bi, u slučaju sedlastih tuba i većih vrednosti torzionog ugla, do grešaka od 100 %. Međutim, sa aspekta primene, povoljna okolnost je da je kod királnih tuba velikog kiralnog ugla i dalje moguće postići veliku apsorpciju na proizvoljnoj frekvenciji u vidljivoj oblasti, kao što je već primećeno u prethodnoj glavi.

Nakon analize čitavog uzorka zapažanja možemo sažeti u jednom prostom tvrđenju koje glasi: uticaj deformacionih sprežanja usporava promenu (je takav da dovodi do sporije promene el-opt osobina) elektro-optičkih osobina nanotube i istovremeno smanjuje asimetriju odgovora tube u odnosu na znak primenjene deformacije. Prvi deo tvrđenja je možda i intuitivno jasan, s'obzirom da proces relaksacije nastoji da minimizuje energiju deformisane konfiguracije, tj. da sa preostala četiri parametra "kompenzuje" nastalu promenu. Drugi deo tvrđenja je jasan ako se ima u vidu asimetričnost pojedinih deformacionog sprežanja koja se zatim odražavaju na el-

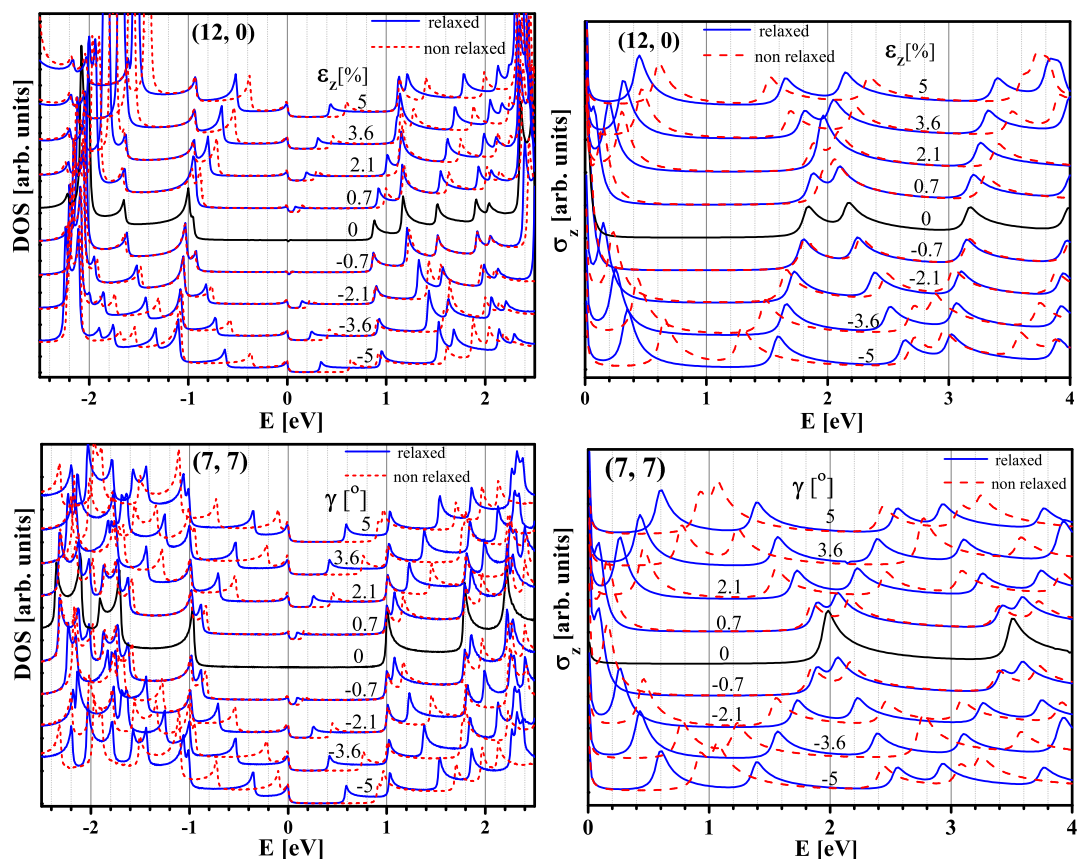


Slika 2.11: Uticaj deformacionog sprezanja na promenu širine elektronskog procepa prilikom istezanja i torzije, na primeru tuba iz familije  $(9, i)$ .

opt efektima. Ali tačan mehanizam kojim se to postiže, odnosno, koja indukovana deformacija u konkretnom slučaju najviše utiče, a koja može da se zanemari, mora biti utvrđen detaljnom analizom.

Da bi shvatili uticaj deformacionog sprezanja na elektro-optičke osobine, treba analizirati deformaciona sprezanja u svakom pojedinačnom slučaju. Prilikom uvrtaanja, ponašanje tuba u podužnom pravcu zavisi od kiralnog ugla. Cik-cak tube se istežu, sedlaste skraćuju, dok se tube sa kiralnim uglom oko  $\pi/8$ , pri uvrtaanju nalevo istežu, a pri uvrtaanju nadesno sabijaju. U radijalnom pravcu imamo komplementarno ponašanje. Cik-cak tube se sabijaju, sedlaste šire, a kiralne tube reaguju u zavisnosti od smera uvrtaanja. Istezanja, zbog simetrijskih razloga, kod akiralnih tuba ne dovodi do torzije, dok kod kiralnih tuba dolazi do indukovano uvrtaanja na levo, izuzev za jako mala podužna sabijanja. Istezanje takodje dovodi do radijalnog sabijanja i obratno kod podužnog sabijanja (Poissonov efekat). Srednji Poissonov količnik je približno jednak vrednosti izmerenoj kog grafita:  $\nu = 0.165$ . Međutim, pored sprezanja tri homogene deformacije, relaksaciona procedura dovodi i do promene preostala dva parametra (dimerizacije): cilindričnih ( $\varphi_0$  i  $z_0$ ) koordinata početnog atoma iz kojeg grupom simetrije možemo generisati ostale atome nanotube. Istezanje dovodi do smanjivanja  $z_0$ , a sabijanje do povećanja; što je kiralni ugao manji efekat je izraženiji. Pri pozitivnoj torziji takodje dolazi do smanjivanja  $z_0$ , a pri negativnoj do povećanja; u ovom slučaju, efekat je izraženiji pri porastu kiralnog ugla. Promena  $\varphi_0$  je manje izražen efekat i tipično su oko 0.001 rad.

Prvi zaključak je da kuplovanje opisano Poissonovim efektom dovodi do pojačanog



Slika 2.12: Uticaj deformacionog sprezanja na promenu elektronske gustine stanja i optičke provodnosti prilikom istežanja, na primeru tube (12, 0) i torzije, na primeru tube (7, 7). Veličine izračunate sa uticajem deformacionog sprezanja prikazane su plavom bojom, a one bez sprezanja crvenom bojom.

elektro-optičkog odgovora sistema, što je već prisutno i u izrazu 2.3. U zavisnosti od nanotube, sprezanje torzije i istežanja nekad dovodi do smanjenog, a nekad do povećanog, efekta. Međutim, vrednosti indukovanih (torzija ili istežanja) su tolike da je njihov uticaj jako mali. Konačno, uticaj  $\delta z_0$  ima odlučujući uticaj na smanjenje uticaja deformacije. Vrednost  $\delta z_0$  od  $\pm 0.015$  Å dovodi do promene u elektronskim energijama i do 0.5 eV. Kako je sprezanje uvrtnanja i  $\delta z_0$  kod sedlastih tuba simetrično, to uticaj sprezanja ne može da smanji simetriju el-opt. odgovora. U slučaju istežanja, sprezanje je asimetrično, i to posebno kod tuba male kiralnosti, pa je na taj način postignuta konačna asimetrija odgovora kod cik-cak tuba. Inače, promena  $z_0$  posmatrana nezavisno, utiče na energetski procep u zavisnosti od klase kao i podužno istežanje: kod tuba iz klase (1,0,-1) povećanje  $z_0$  dovodi do (otvara-

nja, otvaranja, zatvaranja). Podužna dimerizacija je odgovorna i za upadljiv efekt smanjenja perioda promene elektronskog procepa.



## Poglavlje 3

# Struktura, simetrija i topologija helikalnih nanotuba

### 3.1 Otkriće i sinteza helikalnih tuba

Nekoliko godina nakon otkrića Fulerena, Terones i Makej [4] su detaljnim numeričkim testovima dokazali da umetanja sedmougaoanih i osmougaoanih defekata u ugljenične  $sp^2$  strukture, takođe dovodi do stabilnih konfiguracija. Na mestima gde su locirani umeci, formira se struktura sa lokalno negativnom Gausovom krivinom, a to omogućava ogroman broj novih struktura potpuno različite geometrije i topologije. Naime, umetanja samo petouglova dovodi do formiranja struktura sa pozitivnom krivinom i samo jednom mogućom topologijom - sfernom. Tipični predstavnici su Fullereni, gde je varijacijom broja umetnutih petouglova moguće varirati veličinu i oblik, ali je dobijena struktura uvek bliska sferi ( $C_{32}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ , ...,  $C_{240}$ ,  $C_{540}$ , ...). Međutim, strukture sa topološkim genusom različitim od nule su moguće samo ako dozvolimo i negativnu lokalnu krivinu. Najjednostavnija među složenijim strukturama je sa genusom 1 i to je torus. Već 1992. grupa istraživača iz Japana [51], je numeričkim proračunima potvrdila, da je polazeći od  $C_{60}$ , moguće napraviti stabilnu torusnu struktura sa 360 atoma. Polazna tačka je bio molekul  $C_{60}$ , njemu su zatim odstranjena dva naspramna petougla, a preostalih deset je zamenjeno sedmouglovima i tako je dobijena unutrašnji (uži) deo površi torusa. Nakon izgradnje spoljašnjeg dela struktura je sadržala ukupno 360 atoma. Minimizacijom potencijala Stilinger-Weberovog (Stilinger-Weber) tipa dobijen je rezultat za kohezivnu energiju po atomu od  $-7.41$  eV, dok dobijena vrednost za  $C_{60}$  iznosi  $-7,29$  eV! Njihov sledeći

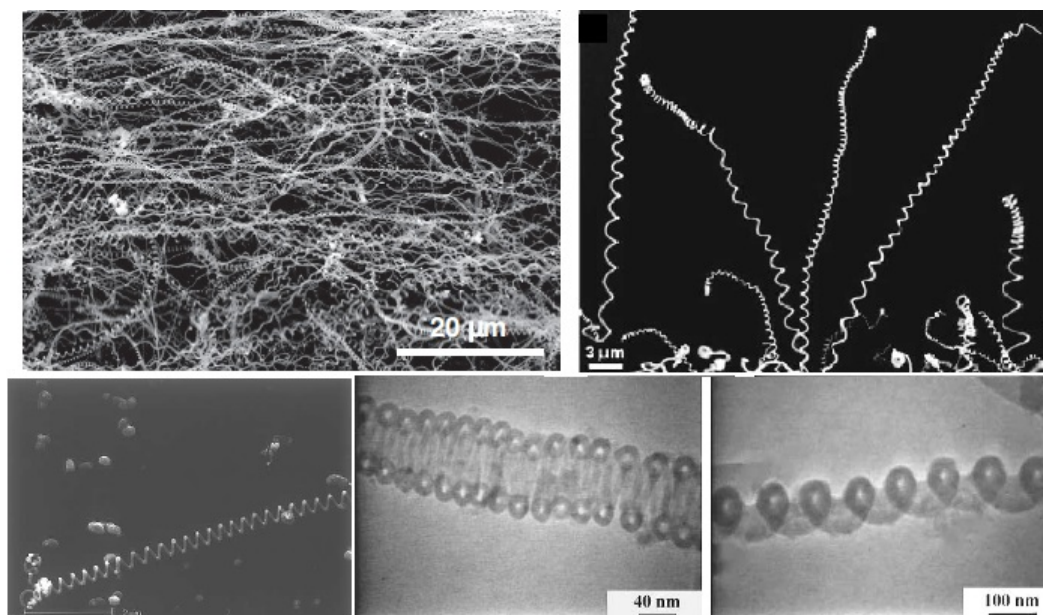
korak [52] je bio da perturbovanjem<sup>1</sup> geometrije torusa dobiju fleksibilniju geometriju helikalne tube. Za tri različita tipa helikalnih tuba dobijene kohezivne energije su bile skoro jednake energiji torusa. Osim toga, dokazali su i stabilnost na visokim temperaturama kao i pri mehaničkim naponima. Slične rezultate sa različitim modelom je dobila i druga istraživačka grupa [11].

Dve godine nakon numeričkih predviđanja, eksperimentalna grupa iz Belgije je uspjela da sintetiše helikalne nanotube [10, 53]. Dobijene su višeslojne helikalne nanotube sa unutrašnjim dijametrom približno 15 nm i spoljašnjim od oko 20 nm. Proces u kojem su proizvedene je katalitička dekompozicija acetilena na silikonsku podlogu sa atomima kobalta kao katalizatorom, na temperaturi od 700 °C. Ukoliko se kao katalizator iskoristi kobalt-acetatni rastvor sa  $pH = 9$ , dobijaju se helikalne tube boljeg kvaliteta i u većoj količini [54]. Tube proizvedene ovim metodom su prikazane na slici 3.1. Navedeni metodi su različite verzije metoda za sintezu poznatog kao hemijska depozicija pare (CVD - Chemical Vapor Deposition) i to posebne verzije nazvane katalitičkom hemijskom depozicijom (CCVD). To je samo jedan od dobro poznatih metoda korišćenih za sintezu standardnih grafitnih nanotuba, ali jedini u kojem istovremeno nastaju i helikalne tube. Verovatni razlog za to je niža temperatura procesa CVD u odnosu na ostale procese, kod kojih je tipična temperatura preko 1000 °C, tako da nije moguće formiranje pravilnog rasporeda petougaoih i sedmougaoih defekata. Takođe, metod CVD je poznat i kao metod za dobijanje velikih (kilogramskih: 1.2 kg/dan) količina [6], uglavnom višeslojnih običnih tuba. Selektivnost metoda je visoka, tako da se kao nusproizvod javlja jako mala količina amorfno ugljenika [6, 55]. Do danas je razvijen čitav niz varijacija metoda CCVD za efikasnu i ciljanu proizvodnju helikalnih tuba [54].

Helikalne ugljenične nanotube ne treba pomešati sa grafitnim mikrospiralama ili mikrozavojnica [56]. Mikrozavojnice su ugljenična vlakna koja pod određenim uslovima rastu u helikalnoj geometriji i tipičnih su dimenzija od mikrometra do nekoliko stotina mikrometara. Poznate su još od 50-tih godina prošlog veka. Metod njihovog dobijanja je ponovo CVD, ali drugog tipa: standardno se koristi katalitička piroliza acetilena sa niklom kao katalizatorom [56].

---

<sup>1</sup>Rasecanjem po vertikali i razmicanjem krajeva.



Slika 3.1: Gore: slike velikog broja helikalnih tuba dobijene elektronskom mikroskopijom (TEM). Dole: skenirajuća mikroskopija (SEM) helikalne tube regularne geometrije. Slike su preuzete iz ref. [57].

### 3.2 Geometrija i topologija helikalnih ugljeničnih nanotuba (HUNT)

Helikalna geometrija je izrazito poželjna u tehničkim i biološkim strukturama iz bar tri razloga:

- Moguće je postići jednostavnu modulaciju elastičnih i elektronskih osobina uvrtanjem ili istezanjem, bez potrebe za strukturalnim promenama;
- Helikalne strukture su mehanički stabilne i nakon izlaganja podužnim, torzionim i savijajućim naponima, što je osnovni razlog njihove velike zastupljenosti u biologiji (DNK, proteini) i tehnici (opruge);
- Ogroman broj potencijalnih struktura koje je moguće formirati kako variranjem parametara helikalne strukture, tako i njenim korišćenjem kao osnovne jedinice za izgradnju veće helikalne strukture (superheliks, super-superheliks), višeslojnih helikalnih struktura itd.

Pored toga, helikalna geometrija omogućava, kao i kod standardnih zavojnica, jaku spregu magnetnog polja sa kretanjem elektrona, što, pak, omogućava specifične i izražene magnetne osobine. Pritom, pod helikalnom geometrijom ili strukturom podrazumevamo atome raspoređene na helikalnoj tubularnoj površi ili unutar nje. Prvi zadatak kod izučavanja takvih struktura je precizan opis njihove geometrije.

### 3.2.1 Geometrija helikalne tubularne površi

Tubularnim površima nazivamo sve one koje se mogu definisati kao obvojnice familije sfera fiksnog radijusa čiji centri leže na unapred definisanoj, glatkoj krivoj (vodeća kriva -  $\gamma : I \rightarrow \mathbf{R}^3$ ). Jasno je da su preseki tubularne površi sa ravni normalnoj na vodeću krivu krugovi. Specijalni slučajevi tubularnih površi su cilindar i torus, pri čemu su vodeće krive prava i kružnica. Ukoliko je vodeća kriva  $\gamma$  biregularna, tj. ako važi  $\mathbf{r}' \times \mathbf{r}'' \neq 0$ , tada je moguće definisati lokalni ili Freneov trijedarski helikalne površi. Freneovi ortovi - vektori tangente, binormale i normale su tada definisani na sledeći način:  $\tau = \frac{\mathbf{r}'}{\|\mathbf{r}'\|}$ ,  $\beta = \frac{\mathbf{r}' \times \mathbf{r}''}{\|\mathbf{r}' \times \mathbf{r}''\|}$ ,  $\nu = \beta \times \tau$ . Helikalna nanotuba, se sastoji od regularno raspoređenih ugljenikovih atoma na tubularnoj površi sa heliksom kao vodećom krivom. Zbog biregularnosti heliksa moguće je koristiti lokalni trijedarski.

#### Geometrija heliksa

Parametarska jednačina heliksa u Dekartovim koordinatama glasi:

$$\mathbf{r} = (R \cos t, R \sin t, \frac{p}{2\pi}t),$$

gde je  $t$  parametar, a  $R$  i  $p$  su poluprečnik i korak heliksa. (Na slici tubularne površi 3.2, vodeći heliks je prikazan crnom punom linijom.) Umesto koraka, može se koristiti i inklinacija heliksa, koja je sa korakom i poluprečnikom povezana relacijom:  $\tan \chi = p/(2\pi R)$ . Dužina helikalnog luka od tačke sa nultom do tačke sa tekućom vrednošću parametra  $t$  je  $\tilde{z}(t) = \frac{t}{2\pi} \sqrt{p^2 + 4\pi^2 R^2}$ . Lokalni trijedarski heliksa, tj. vektor tangente  $\tau(t)$ , normale  $\mathbf{n}(t)$  i binormale  $\mathbf{b}(t)$  dobijamo normiranjem izvoda radijus vektora po parametru (vektora brzine), izvoda tangente po parametru i vektorskog proizvoda tangente sa normalom:

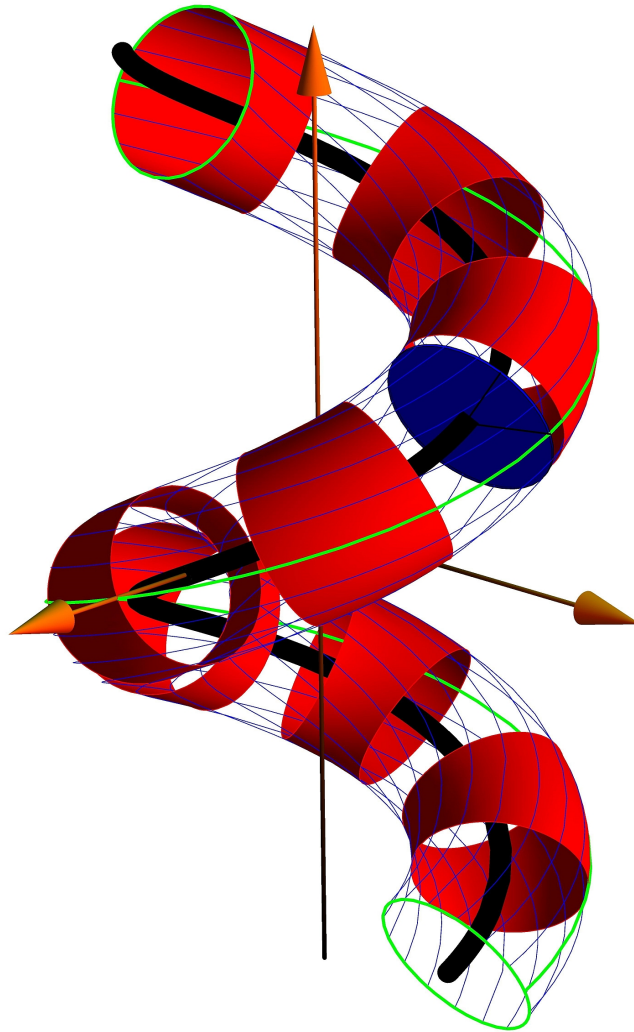
---

<sup>2</sup>Vektor binormale nije jednak nuli.

$$\boldsymbol{\tau}(t) = \cos \chi(-\sin t, \cos t, \tan \chi); \quad (3.1a)$$

$$\mathbf{n}(t) = (-\cos t, -\sin t, 0); \quad (3.1b)$$

$$\mathbf{b}(t) = \sin \chi(\sin t, -\cos t, \cot \chi). \quad (3.1c)$$



Slika 3.2: Geometrija helikalne tubularne površi.

Da bi dobili pogodan desni bazis za opis tačaka u ravni normalnoj na heliks, umesto vektora normale, koja je orjentisana ka  $z$  osi, koristitićemo vektor  $-\mathbf{n}$ , uz odgovarajuću promenu znaka binormale da bi i dalje imali desni trijedat.

Lokalni trijedar predstavljen preko prirodnih parametara heliksa, definisan je sledećim izrazima:

$$\mathbf{e}_{\tilde{x}}(\tilde{z}) = (\cos \zeta \tilde{z}, \sin \zeta \tilde{z}, 0); \quad (3.2a)$$

$$\mathbf{e}_{\tilde{y}}(\tilde{z}) = (-\sin \chi \sin \zeta \tilde{z}, \sin \chi \cos \zeta \tilde{z}, -\cos \chi); \quad (3.2b)$$

$$\mathbf{e}_{\tilde{z}}(\tilde{z}) = (-\cos \chi \sin \zeta \tilde{z}, \cos \chi \cos \zeta \tilde{z}, \sin \chi). \quad (3.2c)$$

Novi (prirodni) parametar heliksa,  $\tilde{z}$ , je dužina helikalnog luka od  $xz$  ravni do tekuće tačke, a  $\zeta = \frac{2\pi}{\sqrt{p^2 + 4\pi^2 R^2}}$ . Prelaz iz globalnog u lokalni trijedar lako je izraziti preko matrice rotacije parametrizovane Ojlerovim uglovima  $(\mathbf{e}_{\tilde{x}}(\tilde{z}), \mathbf{e}_{\tilde{y}}(\tilde{z}), \mathbf{e}_{\tilde{z}}(\tilde{z})) = (\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)U(\alpha, \beta, 0)$ , pri čemu je  $\alpha = \tilde{z} \cos \chi / R$  i  $\beta = \chi$ .

### Geometrija helikalne tubularne površi

Proizvoljna tačka helikalne tubularne površi leži na kružnici u lokalnoj  $\tilde{x}\tilde{y}$  ravni (kružnica obojena plavom bojom na slici 3.2). Vektori tačaka na kružnici su definisani izrazom:

$$r \cos(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \mathbf{e}_{\tilde{x}}(\tilde{z}) + r \sin(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \mathbf{e}_{\tilde{y}}(\tilde{z})$$

. Parametar  $\varphi_0$  određuje položaj referentnog pravca od kojeg merimo ugao na kružnici, tj. ugao između vektora  $\mathbf{e}_{\tilde{x}}$  i referentnog pravca. Dakle, proizvoljna tačka na površi je definisana ("helikalnim") koordinatama  $(\tilde{\rho} = r, \tilde{\varphi}, \tilde{z})_{\varphi_0}$ , gde ugaona koordinata  $\tilde{\varphi}$  parametrizuje kružnicu. Pošto pravac vektora  $\mathbf{e}_{\tilde{x}}$  seče tubularnu površ u tačkama unutrašnjeg i spoljašnjeg (na slici prikazanog zelenom linijom) ekvatora, možemo reći i da ugao  $\varphi_0$  određuje položaj referentnog pravca u odnosu na spoljašnji ekvator tube. Treba napomenuti da su nazivi koordinatnih linija su dati po analogiji sa geometrijom cilindra: možemo reći da je svaka tačka helikalne površi definisana presekom "uporednika" (koji su u ovom slučaju heliksi) i "meridijana" (kružnice kao i kod cilindra). Dva ekstremalna uporednika nazivamo spoljašnjim i unutrašnjim ekvatorom. (Spoljašnji ekvator je heliks koji se dobija kao presek helikalne tubularne površi i cilindra sa istom osom i poluprečnikom jednakim  $R_{out} = R + r$ , dok je unutrašnji ekvator heliks koji se dobija u preseku sa cilindrom poluprečnika  $R_{in} = R - r$ . Korak oba ekvatora je isti i jednak je koraku vodećeg heliksa  $p$ . Dužina po koraku spoljašnjeg i unutrašnjeg heliksa iznosi  $\tilde{z}_{out} = \sqrt{p^2 + 4\pi^2(R + r)^2}$  i  $\tilde{z}_{in} = \sqrt{p^2 + 4\pi^2(R - r)^2}$ .) Na osnovu izloženog možemo konačno da napišemo

vezu između Dekartovih i helikalnih (lokalnih) koordinata proizvoljne tačke na helikalnoj tubularnoj površi:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_{\varphi_0}(\tilde{\varphi}, \tilde{z}) &= \mathbf{r}_{\tilde{\mathbf{H}}}(\tilde{z}) + r \cos(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \mathbf{e}_{\tilde{x}}(\tilde{z}) + r \sin(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \mathbf{e}_{\tilde{y}}(\tilde{z}) \\
&= ([r \cos(\tilde{\varphi} + \varphi_0) + R] \cos \zeta \tilde{z} - r \sin(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \sin \chi \sin \zeta \tilde{z}, \\
&\quad [r \cos(\tilde{\varphi} + \varphi_0) + R] \sin \zeta \tilde{z} + r \sin(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \sin \chi \cos \zeta \tilde{z}, \\
&\quad \sin \chi \tilde{z} - r \cos \chi \sin(\tilde{\varphi} + \varphi_0)). \tag{3.3}
\end{aligned}$$

Lokalni trijedar u tački  $(\tilde{\varphi}, \tilde{z})_{\varphi_0}$  je lokani trijedar heliksa zarotiran za ugao  $\tilde{\varphi} + \varphi_0$  oko ose  $\mathbf{e}_z$ :

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}_x^{\varphi_0}(\tilde{\varphi}, \tilde{z}) &= (\cos(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \cos \zeta \tilde{z} - \sin \chi \sin(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \sin \zeta \tilde{z}) \mathbf{e}_x + \\
&\quad + (\sin \chi \sin(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \cos \zeta \tilde{z} + \cos(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \sin \zeta \tilde{z}) \mathbf{e}_y - \\
&\quad - \cos \chi \cos(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \mathbf{e}_z; \tag{3.4a}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}_y^{\varphi_0}(\tilde{\varphi}, \tilde{z}) &= (-\sin(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \cos \zeta \tilde{z} - \sin \chi \cos(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \sin \zeta \tilde{z}) \mathbf{e}_x + \\
&\quad + (\sin \chi \cos(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \cos \zeta \tilde{z} - \sin(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \sin \zeta \tilde{z}) \mathbf{e}_y - \\
&\quad - \cos \chi \cos(\tilde{\varphi} + \varphi_0) \mathbf{e}_z; \tag{3.4b}
\end{aligned}$$

$$\mathbf{e}_z^{\varphi_0}(\tilde{\varphi}, \tilde{z}) = -\cos \chi \sin \zeta \tilde{z} \mathbf{e}_x + \cos \chi \cos \zeta \tilde{z} \mathbf{e}_y + \sin \chi \mathbf{e}_z. \tag{3.4c}$$

Prilikom korišćenja helikalnih koordinata tube treba biti pažljiv jer se pri velikom poluprečniku tube u odnosu na poluprečnik i korak heliksa, mogu javiti singularne tačke - tačke samopresecanja. U slučaju da je vrednost  $r$  dozvoljena, tada je helikalne koordinate  $\tilde{\varphi}$  i  $tz$  tačke  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  moguće jednoznačno odrediti na osnovu sledećeg algoritma. Najpre odredimo  $\tilde{z}$  za koje je vodeći heliks na rstojanju  $r$  od tačke  $\mathbf{r}$ :

$$r^2 = \left( x - (r + R) \cos \frac{\tilde{z} \cos \chi}{R} \right)^2 + \left( y - (r + R) \sin \frac{\tilde{z} \cos \chi}{R} \right)^2 + (z - \tilde{z} \sin \chi)^2. \tag{3.5a}$$

Nakon toga, preostaje još da se odredi  $\tilde{\varphi}$  iz jednačina:

$$\cos(\tilde{\varphi} + \tilde{\varphi}_0) = \frac{x \cos \zeta \tilde{z} + y \sin \zeta \tilde{z} - R}{r}, \quad \sin(\tilde{\varphi} + \tilde{\varphi}_0) = \frac{y \cos \zeta \tilde{z} - x \sin \zeta \tilde{z}}{r \sin \chi}. \tag{3.5b}$$

Naravno, u zameni koordinata je kodirana i promena geometrije, tako da npr. od prstenastog monomera na cilindru, dobijamo monomer čiji je oblik prikazan na

slici 3.2 crvenom bojom (na slici je radi očiglednosti prikazan svaki drugi monomer). Vidimo da je došlo do istezanja među tačkama bliskim spoljašnjem ekvatoru (zeleno linija na slici), a do skraćivanja među tačkama raspoređenim oko unutrašnjeg ekvatora. Pod dužinom monomera podrazumevamo dužinu centralnog heliksa unutar jednog monomera. U slučaju helikalne tube, koju definišemo kao regularni raspored tačaka na helikalnoj tubularnoj površi, monomer se prirodno pojavljuje kao minimalni deo tube čijim ponavljanjem duž pravca heliksa možemo da rekonstruišemo celu tubu. Preciznije rečeno, dejstvom grupe zavojne ose <sup>3</sup> na monomer moguće je dobiti čitavu tubu. Posledica promene lokalne geometrije je i činjenica da je jedina moguća izometrija samog monomera osa drugog reda ( $U$ ), normalna na osu heliksa ( $z$  osa) i koja prolazi kroz sedinu monomera, a pošto pravac periodičnosti ostavlja invarijantnom, ujedno je i moguća dodatna simetrija same helikalne tube.

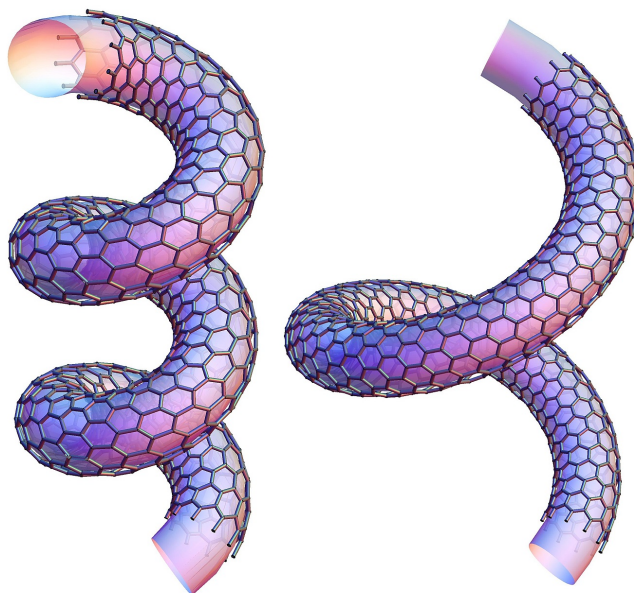
### 3.2.2 Heksagonalni model HUNT

U jednostavnijem (heksagonalnom) modelu razvijenom u radu [60], helikalna nanotuba je definisana kao standardna cilindrična nanotuba  $(n_1, n_2)$  radijusa  $r$ , navučena na heliks radijusa  $R$  i inklinacionog ugla  $\chi$ . To je formalno izvedeno tako što tačka (atom) sa koordinatama  $(\rho, \varphi, z)$  postaje tačka sa helikalnim koordinatama  $(\tilde{\rho}, \tilde{\varphi}, \tilde{z})_{\varphi_0}$ . Prelazak sa cilindričnih na helikalne koordinate preslikava osu cilindrične tube ( $z$  osu) u vodeći heliks, a monomer tube dužine  $a$  u helikalni (lokalno deformisani) monomer iste dužine. Pored dva parametra koji definišu običnu tubu (dijametar i kiralni ugao) i dva parametra heliksa postoji i peti parametar koji definiše međusobni položaj tube i heliksa, a kojim je određen ugao  $\varphi_0$  između nove globalne  $X$  ose i  $x$  ose cilindrične tube. Grupa simetrije tako dobijenog sistema se: u slučaju kada je  $\varphi_0 = 0$  sastoji od zavojne ose, generisane elementom  $(C_Q|F)$  i ose drugog reda  $U$ , perpendikularne na osu heliksa; u slučaju kada je  $\varphi_0 \neq 0$ , sastoji se samo od zavojne ose. Naime, sistem sa helikalnom geometrijom ne može imati refleksione i klizne ravni kao ni rotaciju oko  $Z$  ose kao simetrije, pa preostaju samo zavojna osa i, u specijalnom slučaju  $U$  osa, što rezultira grupom simetrije iz prve ( $\mathbf{L}^1 = \mathbf{T}_Q(F)\mathbf{C}_1$ ) ili pete familije ( $\mathbf{L}^5 = \mathbf{T}_Q(F)\mathbf{D}_1$ ) linijskih grupa [26]. Sam generator zavojne ose  $(C_Q|F)$  je definisan kao rotacija  $C_Q$  oko  $Z$  ose za ugao  $2\pi/Q = a \cos \chi/R$  zajedno sa translacijom duž  $Z$  ose za  $F = a \sin \chi$ . Treba napomenuti da postojanje grupe za-

<sup>3</sup>Zamišljeno pomeranje pojedinih tačaka prilikom dejstva zavojne ose je na slici 3.2 prikazano plavim linijama.



vojne ose ne implicira postojanje translacione periodičnosti duž  $Z$  ose, koja postoji samo u slučaju kada je  $Q = q/r$  racionalan broj.



Slika 3.3: Jednostavan model helikalne tube, dobijen od tube  $(10,0)$  navlačenjem na heliks sa parametrima  $R = 8 \text{ \AA}$  i  $\chi = \pi/5$  (na levoj strani) i  $R = 16 \text{ \AA}$  i  $\chi = \pi/5$  (na desnoj strani).

Dva primera helikalnih tuba dobijenih u jednostavnom modelu, prikazani su na slici 3.3. U oba slučaja je od tube  $(10,0)$  dobijena helikalna, ali sa različitim helikalnim radijusima. Efekat promene lokalne geometrije je posebno uočljiv na tubi sa manjim helikalnim radijusom, gde se jasno vidi povećanje međuatomskog rastojanja kod atoma blizu spoljašnjeg ekvatora, kao i suprotan efekat u blizini unutrašnjeg. Podvrgavanje ovako dobijenih helikalnih tuba proceduri relaksacije dovodi njihovog ispravljanja, što potvrđuje da tako dobijena struktura nije stabilna. Zaključujemo da postojanje stabilne konfiguracije ugljenikovih atoma na helikalnoj tubularnoj površi zahteva prisustvo defekata koji će smanjiti energiju uzrokovanu unutrašnjim naponima prouzrokovanih geometrijom same površi.

Treba napomenuti da pozitivna energija unutrašnjih napona može biti izbalansirana i na drugi način: smanjivanjem energije krajeva, tako što se krajevi zakrivljene tube spoje i dobije torusna geometrija. Takvi sistemi nazvani ugljeničnim nanotorusima ili nanoprstenovima su otkriveni 1997. godine [58]. Pošto je energetski dobitak nastao zatvaranjem torusa ne zavisi od obima (dijametra) torusa, a unu-

trašnji naponi izrazito zavise, to mora postojati minimalni obim za tubu konkretnog dijametra i kiralnosti pri kojem je nanotorus stabilan<sup>4</sup>. U radu [59] je molekularno-dinamičkim proračunima procenjena donja granica torusnih dijametara za akiralne tube i dobijeno je da je pri istom tubularnom dijametru donja granica za zigzag tube nešto veća nego za armchair. Procena minimalnog dijametra za tubu (6, 6) iznosi 46 nm, a za tubu (10, 0), 66 nm. Za stabilnost manjih nanotorusa, neophodan uslov je postojanje defekata.

Međutim, bez obzira na nestabilnost, navedeni model je koristan za ispitivanje uticaja same krivine na elektronske osobine helikalne tube ("toy model") ili kao prva aproksimacija prilikom izučavanja elektronske dinamike u složenijim modelima.

### 3.2.3 Topologija HUNT i nanotorusa

Pojava topoloških defekata u uređenim sistemima je uslovljena *geometrijskom frustracijom*. Pod geometrijskom frustracijom podrazumevamo sve fizičke situacije u kojima neki tip lokalnog uređenja, favorizovan interakcijom, ne može da se proširi na ceo sistem. Tipičan primer su petougona i ikosaedarska simetrija koja je nekompatibilna sa translacionom periodičnošću u ravni i 3D prostoru. Za karakterizaciju defekata koriste se (kombinatorno-)topološki pojmovi i veličine.

Proizvoljnu dvodimenzionalnu geometrijsku (i fizičku) strukturu možemo opisati osnovnim kombinatornim elementima: temenima ("Vertex"), ivicama ("Edge") i stranama ("Face"). Broj kombinatornih elemenata zavisi samo od Ojlerove karakteristike  $\chi$  2D mnogostrukosti u kojoj leži data struktura, što je posledica Ojlerove teoreme, koja glasi:

$$V - E + F = \chi. \quad (3.6)$$

U slučaju orjentabilne mnogostrukosti bez krajeva (granica), Ojlerova karakteristika je  $\chi = 2(1 - g)$ , gde je sa  $g$  označen genus<sup>5</sup> mnogostrukosti, a u slučaju mnogostrukosti sa granicama  $\chi = 2(1 - g) - h$ , gde  $h$  prebrojava granice. U slučaju sfere je  $\chi = 2$ , kod diska je  $\chi = 1$ , dok je u slučaju torusa i cilindra  $\chi = 0$ . U slučaju  $sp^2$  hibridizovanog ugljeničnog sistema i uz pretpostavku da su sve strane petougona, šestougona, sedmougona ili osmougona, a njihov broj označen sa

<sup>4</sup>Dijametri do sada sintetisanih nanotorusa je preko 300 nm.

<sup>5</sup>Broj "ručki" zalepljenih na sferu.

$F_i$ , ( $i = 5, 6, 7, 8$ ) važe sledeće relacije:

$$\begin{aligned} F &= F_5 + F_6 + F_7 + F_8, \\ 2E &= 3V = 5F_5 + 6F_6 + 7F_7 + 8F_8. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Druga sledi iz činjenice da je svaka ivica susedna sa dve strane i svako teme sa tri strane, zbog trovalentnosti  $sp^2$  hibridizovanog ugljenika. Zamenom u Ojlerov izraz dobijamo:

$$F_5 - F_7 - 2F_8 = 6\chi.$$

Broj  $6\chi$  nazivamo ukupnim topološkim naelektrisanjem sistema. Tako, u slučaju torusa i cilindra važi  $F_5 - F_7 - 2F_8 = 0$ , dok je za sferu  $F_5 - F_7 - 2F_8 = 12$  i disk  $F_5 - F_7 - 2F_8 = 6$ . Specijalan slučaj za sferu je dobro poznat: ako imamo samo petouglove i šestouglove, sferni klaster je moguće dobiti samo u slučaju kada ima tačno 12 petouglova i strana. U slučaju cilindra ili torusa, i uz pretpostavku da nema osmouglova i strana, mora biti jednak broj petouglova i sedmouglova. Prisustvo nešestouglova, defektnih strana, nazivamo disklinacijama, i možemo ih slikovito zamisliti na sledeći način. Petouglova disklinacija nastaje tako što se iz grafena iseče sektor sa uglom od  $60^\circ$  pri vrhu izvadi iz rešetke, a ostatak zalepi. Sedmouglova disklinacija nastaje tako što se grafen prosto razreže duž poluprave i zatim u razrez umetne sektor sa uglom od  $60^\circ$  pri vrhu.

Regularnu strukturu sa defektima je najjednostavnije opisati kao regularni rapored interagujućih defekata, pri čemu se defekti smatraju za elementarne objekte, a ostatak tretira kao kontinuum. Na taj način je, u okviru teorije elastičnosti defekata (BNT model [61]), moguće objasniti spregu između defekata i Gausove krivine koja "ekranira" topološko naelektrisanje defekta. Slobodna energija u BNT modelu je data izrazom:

$$F_{el} = \frac{1}{2}Y \int d^2x d^2y G_{2L}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) [\eta(\mathbf{x}) - K(\mathbf{x})] [\eta(\mathbf{y}) - K(\mathbf{y})],$$

gde je sa  $G_{2L}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  označena Grinova funkcija kovarijantnog (bi)harmonijskog operatora na površi,  $K(\mathbf{x})$  je Gausova krivina u tački  $\mathbf{x}$ , a  $\eta(\mathbf{x}) = \frac{2\pi}{p} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{\alpha})$  označava gustinu topološkog naelektrisanja  $q$  (koje je definisano nešto niže u tekstu) u istoj tački. To je način na koji je postignuta stabilnost sistema sa defektima. U slučaju kontinualnih sistema sa defektima, poput tečnih kristala, krivina (ekraniranje) je uvek raspoređeno glatko po mnogostrukosti, dok, kod 2D kristalnih sistema,

postoje modeli [63] koji pretpostavljaju da je krivina diskretno raspoređena, tj. koncentrisana u pojedinim tačkama.

Ako sa  $P$  označimo poliedar, tada ugaoni deficit temena  $\nu$  od  $P$  definišemo kao:

$$k(\nu) = 2\pi - \sum_{i=1}^{c(\nu)} \alpha_i(\nu),$$

gde su sa  $\alpha_i(\nu)$  označeni uglovi pojedinih strana koje se dodiruju u temenu  $\nu$ . Ugaoni deficit može biti i negativan i tada ga, prirodno, nazivamo ugaonim viškom. Ugaoni deficit je diskretna verzija Gausove krivine. Ako posmatramo paralelno pomeranje vektora po zatvorenoj petlji oko temena kocke, nakon povratka u početnu tačku lako je konstatovati da se vektor zarotirao za  $\pi/2$ , koliko iznosi ugaoni deficit jednog temena kocke. Zbir ugaonih deficita po svim temenima daje nam Gaus-Boneova teorema:

$$\sum_{\nu \in P} k(\nu) = 2\pi\chi.$$

U slučaju torusa ili helikalne tube, kod kojih je Ojlerova karakteristika nulta, tačke sa pozitivnom Gausovom krivinom su locirane oko spoljašnjeg ekvatora, a negativnom oko unutrašnjeg. To znači da su petougane strane kod kojih je ugaoni deficit pozitivan, locirane oko spoljašnjeg oboda, a sedmougane sa negativnim ugaonim deficitom, oko unutrašnjeg. Globalni zbir deficita je, prema Gaus-Boneovoj teoremi, jednak nuli. Deficit svakog petougla je  $\pi/3$ , a sedmougla  $-\pi/3$  (što je jasno iz objašnjenja sa isecanjem i lepljenjem sektora), a oni se javljaju u parovima, tako da je ukupni deficit nula. Topološko naelektrisanje deformacije je izraženo preko deficita kao  $q = k(\nu)/2\pi$ , tj. iznosi  $1/6$  za petougao i  $-1/6$  za sedmougao. Teoriju elastičnosti defekata je moguće primeniti na nanotorus [61] i helikalnu tubu, u slučaju da nas zanima dinamika disklinacija u različitim fizičkim uslovima. Ukoliko nas zanimaju stabilne konfiguracije, tada je uobičajena primena molekularno-mehaničke procedure, koja minimizacijom npr. Brenner-Tersovljevog potencijala, veoma efikasno određuje stabilne konfiguracije nanotuba i torusa. Da bi proceduru uopšte bilo moguće primeniti, potreban je efikasan metod za dobijanje približne početne konfiguracije. U tu svrhu smo koristili modifikovani metod topoloških koordinata [62].

### 3.3 Metod topoloških koordinata

Metod topoloških koordinata koristi se u slučaju kada je poznata matrica suseda (međuatomskih hemijskih veza) za dati klaster, a potrebno je odrediti dobru početnu atomsku konfiguraciju klastera za primenu algoritama molekularne mehanike. Drugim rečima, potrebno je odrediti metričko utapanje ili preslikavanje koordinata atoma na sfernu (ili torusnu) površ, tako da permutaciona grupa simetrije grafa definisanog matricom susedstva, postane grupa izometrijskih simetrija klastera. Metod su, za slučaj sfernog klastera razvili Manolopoulos i Fauler [64], na osnovu numeričkih proračuna molekulskih orbitala sfernih klastera [65] publikovanih desetak godina ranije.

Ideja metoda je sledeća. U radu [65] sferni klasteri su tretirani kao perturbacija kontinualne sferne ljuske. Ugaoni deo svojstvenih funkcija kontinualne sfere su sferni harmonici  $Y_l^m$ . Ispostavlja se da se molekulske orbitale u LCAO aproksimaciji dobijaju tako što se za koeficijente linearne kombinacije orbitale sa pojedinih atoma klastera uzmu vrednosti sfernih harmonika u tačkama sfere u kojima se ti atomi nalaze. Odgovarajuće LCAO orbitale se mogu zapisati na sledeći način:  $\psi_{lm}^\sigma = \sum_i c_i \sigma_i$ , gde  $c_i$  označava vrednost harmonika  $Y_l^m(\mathbf{r}_i)$  na mestu atoma  $i$ , a  $\sigma_i$  (sigma<sup>6</sup>) orbitalu sa istog atoma. Dakle, ako znamo koordinate atoma u sfernom klasteru, onda možemo da napišemo i odgovarajuće molekulske orbitale za isti klaster. Manolopoulos i Fauler su zaključili [64] da ako najpre odredimo  $P^\sigma$  orbitale, onda normiranjem osa njihovih realnih formi dobijamo ortonormirani bazis i koordinate pojedinih atoma u tom bazisu. Za određivanje  $P^\sigma$  orbitala je iskorišćena činjenica da je matrica susedstva grafa  $A$  koji opisuje klaster proporcionalna Hikelovom Hamiltonijanu  $H$  datog klastera, tj. možemo uzeti da je  $H = -A$ , tako da se među svojstvenim vektorima matrice susedstva nalaze i tražene orbitale. Algoritam je sledeći: najpre se reši svojstveni problem (simetrične) matrice susedstva i uredi svojstvene vrednosti u opadajućem poretku  $a_1 > a_2 \geq a_3 \geq \dots \geq a_n$ . Za trivalentne grafove, a to je uvek slučaj za ugljenikove  $sp^2$  nanostrukture,  $a_1 = 3$ , i odgovarajući svojstveni vektor je  $c_i^{k=1} = 1/\sqrt{n}$ , ( $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ). To odgovara minimalnoj svojstvenoj vrednosti Hikelovog Hamiltonijana, odnosno svojstveni vektor odgovara sfernosimetričnoj  $S^\sigma$  molekulskoj orbitali. Sledeći zadatak je identifikovati

---

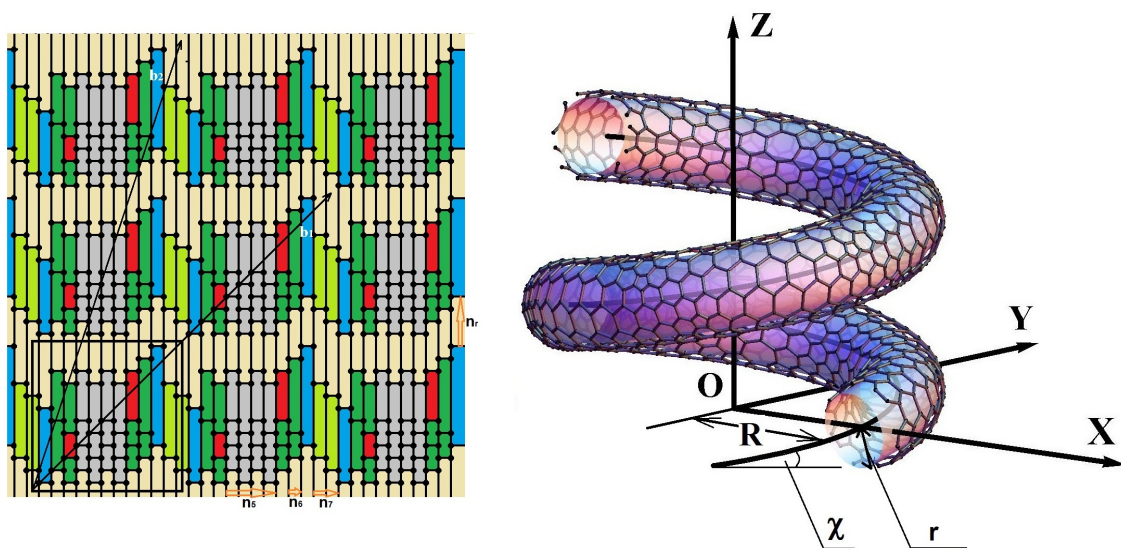
<sup>6</sup>Pod  $\sigma$  orbitalama podrazumevamo atomske orbitale usmerene ka ili od centra klastera, kao npr.  $p_\perp$  orbitala.

svojstvene vektore koji odgovaraju  $P$  orbitalama. Njihova jedinstvena osobenost je da poseduju čvornu (nodalnu) ravan, tj. ravan u kojoj su vrednosti orbitale nula, a na različitim stranama ravni su različitog znaka. Među svojstvenim vektorima njima odgovaraju "bilobalni" vektori. Bilobalni vektori se određuju pomoću sledećeg pravila: sve čvorove sa pozitivnom koordinatom obojimo u crno, one sa negativnom koordinatom u belo, a one sa nultom koordinatom u sivo. Zatim obrišemo sve sive, kao i sve grane koje spajaju sive sa belim i crnim atomima i sve grane koje povezuju bele i crne čvorove. Ako se preostali graf sastoji od dve komponente povezanosti, pri čemu su u jednoj samo beli, a u drugoj samo crni čvorovi, dati vektor je bilobalni. Na kraju se, odgovarajuće koordinate bilobalnih vektora proglašavaju za Dekartove koordinate atoma:  $x_i = S_1 c_i^{k_1}$ ,  $y_i = S_2 c_i^{k_2}$ ,  $z_i = S_3 c_i^{k_3}$ , gde su sa  $S$  označeni koeficijenti skaliranja npr.  $S_\alpha = 1/\sqrt{a_1 - a_{k_\alpha}}$ . Treba napomenuti da su nekoliko godina nakon pojave rada [64], matematičari dokazali [66] stroge uslove koje data matrica susedstva mora da zadovolji da bi elementi njenog nulpotprostora činili bazu preko kojeg je moguće definisati izometrijsko utapanje nekog trovalentnog ravanskog grafa.

Metod opisan za sferni klaster je moguće modifikovati za klaster torusne geometrije [67]. Kako se svojstveni problem Laplasijana redukuje u prostorima ireducibilnih reprezentacija grupe simetrije homogenog prostora (npr. sfera ili torus), to je potrebno grupu  $SO(3)$  sfere zameniti grupom  $D_{\infty h}$  simetrije homogenog torusa. U tom slučaju postoje četiri bilobalna vektora  $P_x, P_y, P_z, P_r$  koji obrazuju prostore ireducibilnih reprezentacija  $\Pi_u, \Sigma_u^+, \Sigma_g^+$ . Njihove nodalne ravni su normalne na koordinatne ose i na radialnu normalnu površ (presek cilindra i torusa po srednjoj liniji). Koordinate atoma su sa koordinatama bilobalnih vektora povezane na sledeći način:  $x_i = S_x c_i^{k_x} (1 + S_r c_i^{k_r})$ ,  $y_i = S_y c_i^{k_y} (1 + S_r c_i^{k_r})$ ,  $z_i = S_z c_i^{k_z}$ . Helikanu tubu dobijamo od torusne presecanjem torusa i razmicanjem krajeva, pa su koordinate u tom slučaju:  $x_i = S_3 c_i^{k_3}$ ,  $y_i = S_4 c_i^{k_4}$ ,  $z_i = R \arccos S_1 c_i^{k_1} / R$ , za  $c_i^{k_2} \geq 0$  i  $z_i = R(2\pi - \arccos S_1 c_i^{k_1} / R)$ , za  $c_i^{k_2} < 0$ . Metod razvijen za torusnu geometriju se koristi i za helikalne tube [68], tako što se koordinate na torusu pretvore u koordinate na helikalnoj tubularnoj površi (torus se razreže vertikalnom ravni i centralna kružnica torusa preslika u helikalni luk).

Naše konfiguracije su dobijene modifikacijom [62] originalnog metoda [68] razvijenog za helikalne tube. U originalnom radu je predložen jedan tip grafova: pravougaona dvodimenzionalna rešetka sa elementarnom ćelijom koja se sastoji od dve kolone sedmouglova, zatim  $n_6$  šestouglova kolona, jedna (za  $n_6$  parno) ili dve (za

$n_6$  neparno) kolone sa petouglovima i šestouglovima i na kraju još  $n_6$  šestougaonih kolona. Ako bazisne vektore rešetke označimo sa  $\mathbf{a}_1$  i  $\mathbf{a}_2$ , pomoću njih možemo izraziti vektore superćelije  $\mathbf{b}_1 = x_{11}\mathbf{a}_1 + x_{12}\mathbf{a}_2$  i  $\mathbf{b}_2 = x_{21}\mathbf{a}_1 + x_{22}\mathbf{a}_2$  kao celobrojne linearne kombinacije. Identifikovanjem odgovarajućih naspramnih ivica superćelije dobijamo torusni graf  $(n_6, (\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2))$ . U cilju dobijanja helikalnih tuba sa većim (realističnijim) dijametrima, potrebno je promeniti tip grafova. Pošto je krivina tubularne površi određena gustinom disklinacija po jedinici dužine heliksa, cilj je povećati broj šestouglova u elementarnoj ćeliji grafa. To je postignuto nadovezivanjem po vertikali pravougaonih grafova sa jednakim brojem kolona i u horizontalnom pravcu grafova sa jednakim brojem čvorova na bočnoj strani. Ako se pođe od grafa  $(n_6, (\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2))$ , dodavanjem  $n_7$  kolona šestouglova između kolona sedmouglova, i za neparno  $n_6$ , umetanjem  $n_5$  između kolona petouglova dobijamo graf sa razređenim disklinacijama u horizontalnom pravcu. Dodavanjem i  $n_r$  vrsta u vertikalnom pravcu, konačno se dobija modifikovani graf označen sa  $(n_6, n_r, n_7, n_5, (\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2))$ . Primer modifikovanog grafa prikazan je na levoj strani slike 3.4.



Slika 3.4: Primer grafa (levo) i optimalne konfiguracije helikalne tube dobijene metodom topoloških koordinata i naknadnom relaksacijom (desno).

Nakon izbora odgovarajućeg grafa, rešava se svojstveni problem matrice susedstva i vrši izbor četiri bilobalna vektora  $\mathbf{B}_i$ ,  $i = 1, \dots, 4$ . Normiranjem bilobalnih

Tabela 3.1: Geometrijski parametri, spoljašnji helikalni dijametar  $D$ , tubularni diameter  $d$ , korak heliksa  $p = \pi(D - d) \tan \chi$ , inklinacioni ugao  $\chi$ , dužina tube  $l$ , dužina monomera  $a$  i odnos dijametara  $D/d$  za optimalne konfiguracije tuba dobijenih procedurom modifikovanih topoloških koordinata i sintetisanih tube.

parametar	opseg kod modeliranih tuba	opseg kod sintetisanih tuba
$D$ [nm]	1.2 - 44.0	30.0 - 88.0
$d$ [nm]	0.4 - 3.4	9.6 - 29.9
$p$ [nm]	0.9 - 46.8	31.0 - 53.2
$\chi$ [°]	5 - 64	—
$l$ [nm]	$\infty$	150 - 700
$a$ [nm]	0.8 - 10.8	—
$D/d$	0.9 - 31.0	3.3 - 6.8

vektora dobijamo normirane koordinate  $\mathbf{C}_{is}$ :

$$\mathbf{C}_{is} = \frac{\mathbf{B}_{is}}{\sqrt{\mathbf{B}_{1s}^2 + \mathbf{B}_{2s}^2}}, \quad (i = 1, 2), \quad (3.8)$$

$$\mathbf{C}_{is} = \frac{\mathbf{B}_{is}}{\sqrt{\mathbf{B}_{3s}^2 + \mathbf{B}_{4s}^2}}, \quad (i = 3, 4).$$

Iz izraza

$$\sin \tilde{\phi}_s = \mathbf{C}_{3s}, \quad \cos \tilde{\phi}_s = \mathbf{C}_{4s}, \quad (3.9)$$

$$\sin \tilde{z}_s = \mathbf{C}_{2s}, \quad \cos \tilde{z}_s = \mathbf{C}_{1s}, \quad (3.10)$$

izračunavamo helikalne koordinate  $\tilde{\phi}$  i  $\tilde{z}$  pojedinih atoma, pri čemu vrednosti biramo iz intervala  $[0, 2\pi)$ . Za parametre helikalne tubularne površi uzimaju se proizvoljne probne vrednosti za  $R$ ,  $r$  i  $\chi$ . Opisanom procedurom dobija se regularan raspored atoma na helikalnoj tubularnoj površi i to tako da se elementarna ćelija grafa preslikava u monomer. Vrednosti dobijene koordinate  $\tilde{z}$  normiramo tako da dužina monomera bude jednaka  $a$ , što znači da početnu vrednost treba da podelimo sa  $2\pi$ , pomnožimo sa  $a$  i sa brojem monomera u superćeliji  $M = \det \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ .

Tako dobijene koordinate su podvrgnute proceduri relaksacije koja se sastoji iz dve faze. U prvoj fazi se optimizuju parametri  $R$ ,  $\chi$ ,  $r$ ,  $a$  i helikalne koordinate svih atoma iz monomera koristeći Brenner-Tersovljevi potencijal druge generacije [28]. U drugoj fazi se primenjuje DFTB relaksaciona procedura za optimizaciju parametara  $R$ ,  $\chi$ ,  $r$ ,  $\phi_0$  i  $a$ . Drugim rečima, optimizuju se parametri helikalne tubularne površi ( $R$ ,  $\chi$ ,  $r$ ), dužina monomera ( $a$ ) i relativni položaj monomera i površi (rotacijom za ugao  $\varphi_0$  oko heliksa). Relaksacije po parametru  $\varphi_0$  favorizuje konfiguracije koje



poseduju  $U$  osu, osu drugog reda oko  $x$  ose, normalne na osu tube, i ona je prisutna kod svih tuba dobijenih ovom procedurom. Prisustvo ose drugog reda omogućava da se numerički proračuni vrše umesto na svim atomima u monomeru, na dvostruko manjem broju atoma koji čine simetrijsku ćeliju, tj. minimalan skup atoma iz kojeg je moguće rekonstituisati celu tubu delovanjem ukupne grupe simetrije (koja je u ovom slučaju  $L^5 = T_Q(F)D_1$ ). Slika tube dobijene navedenom procedurom prikazana je na slici 3.4 zajedno sa grafom koji je poslužio kao inicijalni korak za njeno generisanje.

Na ovaj način su dobijene optimalne konfiguracije sa parametrima u širokom rasponu, od jako malih, pogodnih za modelovanje i numeričke proračune, do onih sa velikim vrednostima parametara uporedivih sa već sintetisanim tubama [54]. Opseg parametara relaksiranih konfiguracija i njihovo poređenje sa parametrima sintetisanih tuba je dat u tabeli 3.1. Veličina najvećih dobijenih tuba u našem modelu prevazilazi veličine tuba do sada modeliranih konfiguracija prisutnih u literaturi.

## Poglavlje 4

# Elektro-optičke osobine helikalnih ugljeničnih nanotuba

Velika osetljivost elektronskih osobina jednoslojnih ugljeničnih nanotuba (JUNT) od njihove geometrijske strukture, tj. od kiralnih indeksa  $(n_1, n_2)$  tube, je dobro poznata činjenica [13, 14]. Raznovrsna struktura nanotuba, dovodi do različitih elektronskih struktura. Na osnovu širine i tipa elektronskog procepa, sve JUNTe se svrstavaju u jednu od tri klase: metalne, kvazi-metalne i poluprovodne sa direktnim procepom. Metalne su sedlaste tube, kod kojih postoje dve zone koje se seku na Fermijevom nivou, kvazi-metalne su tube kod kojih je razlika kiralnih indeksa deljiva sa tri, ali kod kojih je presek zona na Fermijevom nivou sprečen Landauvljevim pravilom nepresecanja. U poluprovodne spadaju sve ostale.

Helikalne ugljenične nanotube, čija je struktura opisana u prethodnoj glavi, od svih nanomaterijala baziranih na ugljeniku imaju najsloženiju i najraznovrsniju strukturu. Pored tri "globalna" geometrijska parametra - tubularnog  $d$ , spoljašnjeg helikalnog dijametra  $D$  i inklinacionog ugla  $\chi^1$ , koje je moguće direktno meriti u ogledima, postoji i veliki broj "lokalnih" parametara koji opisuju položaj defekata unutar monomera, ili preciznije, položaji pojedinih atoma na tubularnoj površi unutar jednog monomera. Kod ovako složene strukture, gde postoji veliki broj parametara koje je moguće varirati i dobiti različite konfiguracije, postoji i velika mogućnost za dobijanje različitih elektronskih struktura. Nameće se čitav niz pitanja vezanih za elektronsku strukturu helikalnih tuba: a) koji su mogući tipovi; b) kako na elektronsku strukturu utiču globalni, a kako lokalni parametri; c) da li je na elektronske

---

<sup>1</sup>Alternativno, umesto inklinacionog ugla, koji je pogodniji za potrebe modeliranja, koristi se i korak heliksa  $p = \pi(D - d) \tan \chi$ , koji se može direktno meriti TEM-om.

osobine moguće uticati, pre svega primenom mehaničkih napona; d) kako se elektronska struktura odražava na optičke osobine. Ako je poznat odgovor na prethodna pitanja, onda se može odgovoriti i na pitanja o potencijalnim primenama. Ostatak ove glave posvećen je izlaganju rezultata čiji je cilj da, bar delimično, odgovori na postavljena pitanja.

## 4.1 Rezultati: elektronske zone helikalnih tuba

Uprkos brojnim pitanjima i složenosti sistema, tematika elektronskih osobina helikalnih tuba je u literaturi zastupljena sa svega nekoliko publikacija. U svojim radovima Akagi sa saradnicima [69, 70] je ispitao tipove elektronskih osobina helikalnih tuba, čije su konfiguracije dobijene "isecanjem" delova rešetka grafena i "lepljenjem" preostalih delova, odnosno, periodičnim umetanjem defekata u rešetku. Na taj način dobijene tube su slične tubama dobijenim metodom topoloških koordinata samo sa većom gustinom defekata po jedinici dužine heliksa. Konstatovali su da pored tipova prisutnih kod običnih nanotuba postoje i poluprovodne tube sa indirektnim procepom i, što je najzanimljivije, semi-metalne sa skokom gustine stanja na Fermijevom nivou. S'obzirom na donekle različite definicije semi-metalnih elektronskih zona, ovde je usvojena originalna Akagijeva definicija iz rada [69]: to je tip zona kod kojih valentna i provodna zona glatko dodiruju Fermijev nivo, što dovodi do skoka elektronske gustine stanja na Fermijevom nivou. U literaturi [9] se, naročito nakon otkrića grafena, pod semimetalnim podrazumevaju zone koje se seku na Fermijevom nivou, ali sa nultom gustinom stanja u tački preseka. Nešto starija klasifikacija [8], tip zona koji se sreće kod grafena naziva zonama sa nultim procepom ("zero-gap") sa linearnim zonama oko Fermi nivoa, dok je Akagijeva definicija semi-metalnih zona (u slučaju da valentna i provodna zona dodiruju Fermijev nivo u istoj tački) klasifikovana takođe kao zone sa nultim procepom ali sa kvadratičnim Fermi nivo zonama. Bez obzira na prihvaćen naziv, navedena osobina je retka i zbog velike osetljivosti takvih zona na perturbacije, posebno magnetne i električne, mogu biti od velike koristi u izradi budućih nanosenzora i nanospintoničkih uređaja [8].

Pored radova Akagijeve grupe, jedini rad [71] koji se bavi elektronskim osobinama srodnih nanostrukture je objavljen 2003. godine. Posvećen je tzv. Hekelitnim ("Haeckelite") nanotuba, strukturama dobijenim rolovanjem Hekelitne ugljenične

rešetke<sup>2</sup> sa odnosom broja parova šestouglova i petouglova-sedmouglova 3:2. Dobi-jene strukture izgledaju uglavnom kao naborane obične nanotube, dak samo mali procenat podseća na helikalne tube, ali su ekstremnog malog tubularnog dijametra i sa izraženim kolenastim mestima u kojima su locirani petouglovi. Rezultat koji su dobili na njihovom uzorku tuba je veoma jednoličan: svi ispitane tube su bile poluprovodne sa procepom od oko 0.6 eV.

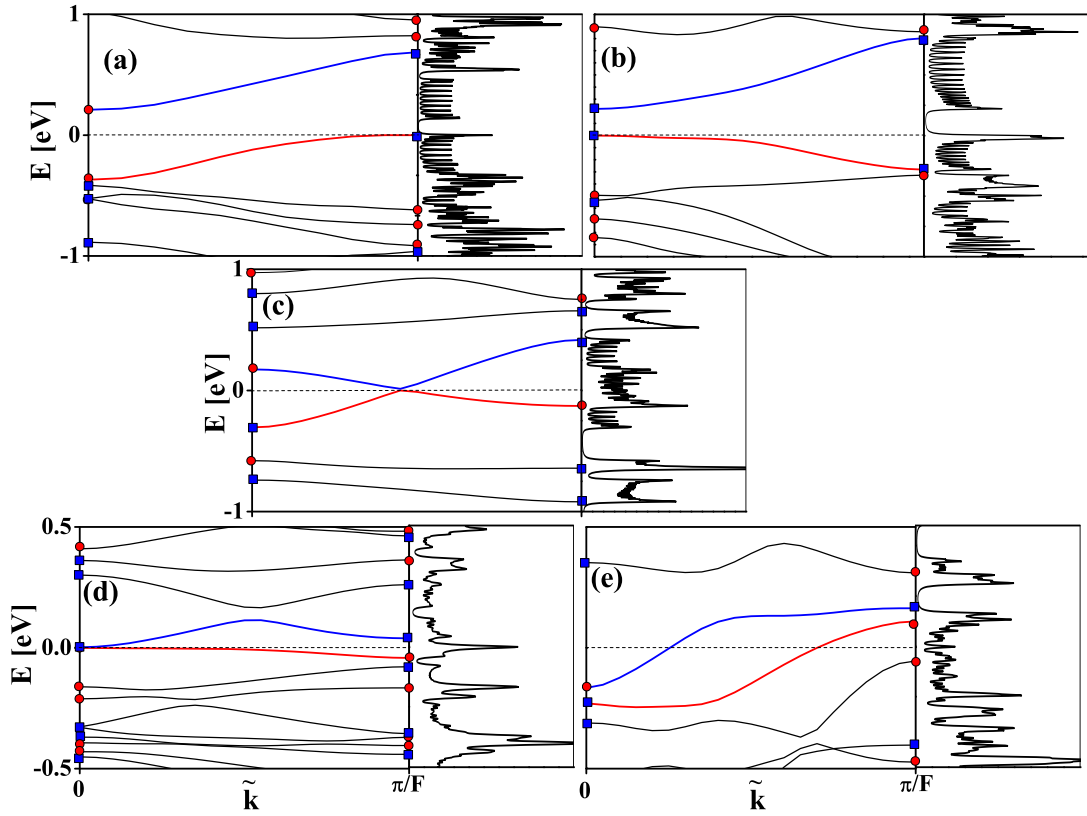
#### 4.1.1 Tipovi elektronskih zona

U cilju potpunijeg razumevanja elektro-optičkih osobina helikalnih tuba, prvi zada-tak je da na konfiguracije dobijene u poboljšanom modelu topoloških koordinata, na većem uzorku tuba, u okviru tačnijeg modela za računanje elektronskih energija i sta-nja, sistematski analiziraju tipovi elektronskih zona. Proračun elektronskih energija i stanja, je urađen u okviru teorije funkcionala gustine prilagođene za aproksimaciju jake veze (DFTB) [49] pomoću POLSym programa [50] u  $sp^3$  modelu ( $2s$  i tri  $2p$  orbitale Slejterovog tipa po ugljenikovom atomu) sa međuatomskom interakcijom do četvrtog nivoa suseda. Primena ukupne grupe simetrije omogućila je redukova-nje računa na jedan monomer, bez obzira na, verovatno nepostojeću, translacionu periodičnost.

Tabela 4.1: Tipovi elektronskih struktura (BT), širina procepa ( $\Delta$ ) i geometrijski parametri ( $D$ ,  $\chi$ ,  $d$ ,  $a$ ,  $p$ ) tuba korišćenih pri analizi rezultata.

Oznaka	BT	$\Delta$ [meV]	$D$ [nm]	$\chi$ [°]	$d$ [nm]	$a$ [nm]	$p$ [nm]
(3,2,0,0,(1,0),(0,3))	ISC	200	1.9	9.9	0.7	1.2	1.0
(3,3,3,0,(1,0),(0,4))	ISC	250	2.5	22.0	0.9	1.4	3.2
(5,3,0,0,(1,0),(0,5))	ISC	80	2.6	15.3	1.0	1.7	2.2
(1,1,0,0,(1,0),(0,3))	DSC	200	1.4	11.7	0.4	1.2	0.9
(1,2,0,0,(1,0),(0,4))	DSC	20	1.7	23.0	0.4	1.0	2.2
(2,2,0,0,(1,0),(0,4))	DSC	450	1.9	18.7	0.5	1.0	2.0
(2,2,2,0,(1,6),(0,7))	DSC	220	1.4	55.2	0.7	1.1	3.1
(2,2,0,0,(1,0),(0,5))	QM	15	2.2	18.5	0.5	1.7	1.8
(5,3,3,0,(1,0),(0,4))	QM	5	2.7	13.9	1.2	1.6	2.1
(3,3,0,0,(1,0),(0,5))	SM	0	2.2	20.6	0.7	1.4	2.6
(1,2,0,0,(1,0),(0,2))	SM	0	1.6	19.3	0.4	0.7	1.8
(5,3,0,10,(1,0),(0,5))	SM	0	6.2	9.7	1.6	2.5	2.5
(5,3,0,14,(1,0),(0,5))	M	0	7.9	11.0	1.9	3.6	3.7
(1,1,0,10,(1,6),(0,8))	M	0	2.5	58.6	1.2	6.5	6.7

<sup>2</sup>Hekelitne rešetke se dobijaju od grafenske tako što se jedan deo parova šestouglova zameni parovima petougao-sedmougao, rotiranjem veze koja spaja dva šestougla za 90° stepeni.



Slika 4.1: Elektronske zone i odgovarajuća gustina stanja na primeru tuba: a) poluprovodna sa indirektnim procepom  $(3, 2, 0, 0, (1, 0), (0, 3))$ , b) poluprovodna sa direktnim procepom  $(2, 2, 2, 0, (1, 6), (0, 7))$ , c) kvazi-metalna  $(2, 2, 0, 0, (1, 0), (0, 5))$ , d) semi-metalna  $(5, 3, 0, 10, (1, 0), (0, 5))$ , e) metalna  $(1, 1, 0, 10, (1, 6), (0, 8))$ . Parnosti (u odnosu na  $U$  osu) stanja na ivicama zone su označena plavim kvadratima (parna) i crvenim krugovima (neparna). Parametri i širine procepa su navedeni u tabeli 4.1.

Dobijene elektronske su označene kvantnim brojem helikalnog kvazi-impulsa  $\tilde{k}$ , koji uzima vrednosti iz prve Brillouinove zone  $(-\pi/F, \pi/F]$ , i parnošću  $\Pi$  (u odnosu na dvostruku  $U$  osu) u  $\Gamma$  tački i tački  $\pi/F$  na ivici Brillouinove zone. Prema tome, elektronske zone su dvostruko degenerisane i označene sa  $E(\tilde{k})$ , dok su u  $\Gamma$  i na ivicama BZ, singletne, što je prikazano na slici 4.1.

Koristeći konfiguracije sa parametrima iz opsega datog u tabeli 3.1, detaljna analiza je sprovedena na oko 150 tuba. Utvrđeno je da postoji pet tipova elektronskih zona: poluprovodne sa direktnim (DSC) i indirektnim procepom (ISC), kvazi-metalne (QM), metalne (M) i semimetalne (SM), pri čemu je razlika između

metalnih i semi-metalnih u gustini stanja na Fermijevom nivou. Rezultat je u saglasnosti sa rezultatima reference [69]. Tipični predstavnici različitih tipova su prikazani na slici 4.1. Procentualni udeo je u analiziranom uzorku je sledeći: ISC 42 %, DSC 32 %, QM 13 %, M 7 % i SM 6 %. Vidimo da su semi-metalne tube, kao najinteresantnije ujedno i najmanje zastupljene. Veličina procepa kod poluprovodnih je mala i kreće se u opsegu od 50 meV do 600 meV. Tube sa direktnim procepom užim od 50 meV su obično kvazi-metalnog tipa. Naime, kvazimetali su definisani prisustvom dve zone čiji je presek na Fermijevom nivou sprečen pravilom nepresecanja, a praktičan način da se to proveriti u numeričkim proračunima je da se zone izračunaju nekoliko puta u sve većem broju tačaka, pa ako se širina procepa monotono smanjuje sa svakim sledećim proračunom, to je pouzdan znak da je reč o kvazi-metalu.

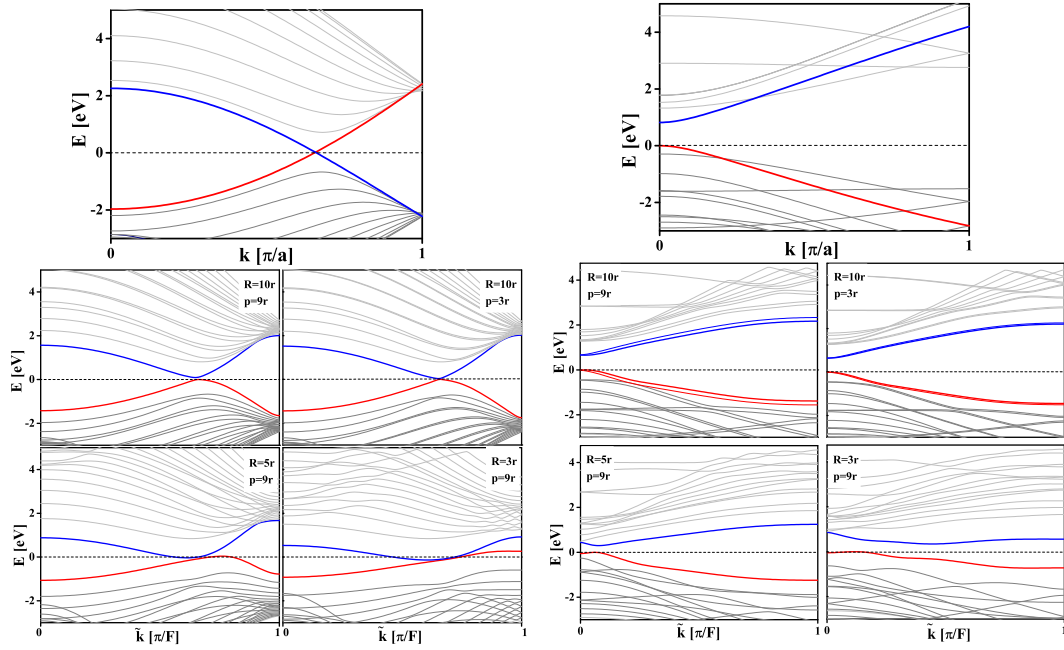
Opšte karakteristike elektronskih zona helikalnih tuba su, između ostalog posledica i smanjene simetrije u odnosu na obične nanotube. Prva posledica je odsustvo rotacione simetrije u odnosu na podužnu osu tube. Naime, kako su pravilom nepresecanja zabranjeni preseki zona u tačkama koje odgovaraju stanjima sa istim kvantnim brojevima, a unutar Brillouinove zone su stanja okarakterisana samo kvantnim brojem  $\tilde{k}$ . Druga posledica je povećanje broja atoma u monomeru (elementarnoj ćeliji) koje dovodi do povećanja broja zona unutar približno istog intervala energija (koji je u TB aproksimaciji određen integralima preklapanja), pa je srednji razmak među zonama mali, a pošto je presecanje zabranjeno, prinuđeni su da brzo osciluju. Konačni efekat je veliki broj pikova u elektronskoj gustini stanja u poređenju sa standardnim tubama, i direktno je proporcionalan tubularnom dijametru  $d$ . Direktna posledica "gustog pakovanja" zona je i mala širina elektronskog procepa. Sa povećanjem veličine njihovo elektronsko ponašanje postaje sve uniformnije: procep postaje dovoljno mali (reda 30 meV i manji), tako da se može smatrati da su na sobnoj temperaturi sve provodne.

Jasno je da sama geometrija helikalne tubularne površi (globalni geometrijski parametri) dovodi do smanjivanja simetrije (ukidanjem rotacione simetrije). Prisustvo defekata dodatno povećava veličinu monomera. Stoga je pre odgovora na pitanje koji strukturalni elementi dovode do pojave elektronskih osobina karakterističnih za helikalne tube (semi-metalni karakter, indirektni procep), potrebno što jasnije razgraničiti uticaj globalnih i lokalnih stepeni slobode. To je moguće uraditi proračunom elektronskih zona u jednostavnom modelu opisanom u poglavlju 3.2.2, koji ne sadrži disklinacije, već je opisan samo parametrima obične tube i globalnim

parametrima heliksa.

### 4.1.2 Elektronske zone u heksagonalnom modelu

Prilikom izračunavanja varirani su parametri heliksa i to u jedinicama tubularnog radijusa  $r$ . Helikalni radijus i korak su varirani od  $3r$  do  $10r$ . Dobijeni rezultati su na primeru sedlaste (provodne)  $(10, 10)$  tube i zigzag (poluprovodne)  $(10, 0)$  tube, prikazani na slici 4.2.



Slika 4.2: Elektronske zone obične tube i četiri helikalne sa parametrima heliksa  $D$  i  $p$  označenim na slici. Na levoj strani je prikazana tuba  $(10, 10)$  i njene helikalne verzije, a na desnoj tuba  $(10, 0)$  sa odgovarajućim helikalnim verzijama.

Posmatrano lokalno, efekti navlačenja nanotube na heliks se sastoje u nehomogenom deformisanju tube. U blizini spoljašnjeg ekvatora helikalne tubularne površi dolazi do istezanja, a u okolini unutrašnjeg ekvatora do sabijanja. S'obzirom da dužina spoljašnjeg, unutrašnjeg i vodećeg heliksa po koraku iznosi  $\tilde{z}_{out} = \sqrt{p^2 + 4\pi^2(R + r)^2}$ ,  $\tilde{z}_{in} = \sqrt{p^2 + 4\pi^2(R - r)^2}$  i  $\tilde{z}_0 = \sqrt{p^2 + 4\pi^2R^2}$ , njihov odnos ne zavisi od veličine tubularnog radijusa, već samo od odnosa helikalnog radijusa i koraka sa tubularnim radijusom. Za mera lokalne deformacije pogodno je uzeti odnos maksimalnog i minimalnog rastojanja sa srednjim međuatomskim rastojanjem  $d_{sr} = 1.42 \text{ \AA}$ . Za tube čije

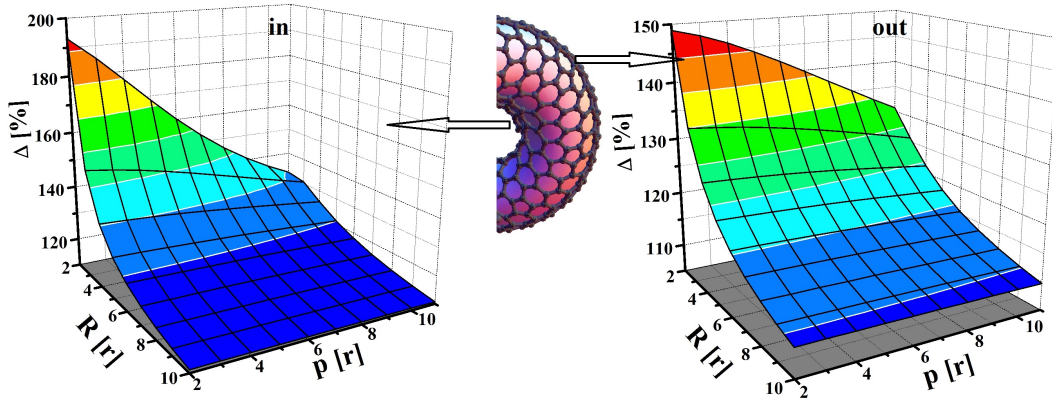
su zone prikazane na slici 4.2, parametri deformacije su prikazani u tabeli 4.2 i mera lokalne deformacije se podudara sa odnosom dužina spoljašnjeg i unutrašnjeg ekvatora sa dužinom vodećeg heliksa. Tuba sa parametrima  $((10, 0), 10r, 9r)$  je izložena lokalnim istezanjima koja na ekvatorima tube dostižu do 10%, što je dvostruko više od maksimalnog istezanje  $\varepsilon_z = 5\%$  koja su analizirana u glavi 1, ali koja su i dalje moguća kod nanotuba. Maksimalno lokalno istezanje kod tube  $((10, 0), 5r, 9r)$  dostižu 20% na spoljašnjem obodu, što je već na granici mogućih istezanja tube bez prouzrokovanja defekata. Kompletnosti radi, navedeni su i primeri konfiguracija sa lokalnim istezanjima od preko 30%. Važno je istaći da je promene oba parametra heliksa ne dovode do podjednake deformacije međuatomskih rastojanja. Promena koraka heliksa dovodi do značajnih deformacija tek u slučaju da je helikalni radijus dovoljno mali. U slučaju kada je odnos helikalnog i tubularnog dijametra veći od 5 uticaj promene koraka je beznačajan. Sa druge strane, bez obzira na korak, uticaj helikalnog dijametra je uvek značajan. Kostatacija da lokalne deformacije međuatomskih rastojanja mogu biti izražene preko količnika  $\tilde{z}_{out}/\tilde{z}_0$  i  $\tilde{z}_0/\tilde{z}_{in}$ , čini svrsishodnom podelu na globalnih parametara na helikalne  $R$  i  $p$  i tubularne  $r$ . Uticaj parametara  $R$  i  $p$  (u jedinicama  $r$ ) na lokalnu deformaciju helikalne tube na unutrašnjem i spoljašnjem rubu prikazan je na slici 4.3. Uticaj helikalnih je već analiziran korišćenjem prostog modela, dok je uticaj tubularnog parametra ostavljen za kraj.

Tabela 4.2: Minimalno  $d_{min}$  i maksimalno  $d_{min}$  međuatomsko rastojanje prvih suseda za helikalne tube u heksagonalnom modelu. Tube su označene sa kiralnim indeksima  $(n_1, n_2)$  i parametrima heliksa  $R$  i  $p$  koji su izraženi u jedinicama radijusa tube  $r$ .

$((n_1, n_2), R, p)$	$r$ [Å]	$d_{min}/d_{sr}$ [%]	$d_{min}/d_{sr}$ [%]
$((10, 0), 10r, 9r)$	4.0	91	111
$((10, 0), 10r, 3r)$	4.0	91	111
$((10, 0), 5r, 9r)$	4.0	84	120
$((10, 0), 3r, 9r)$	4.0	80	125
$((10, 0), 3r, 3r)$	4.0	70	133
$((10, 10), 10r, 9r)$	6.8	92	108
$((10, 10), 5r, 9r)$	6.8	84	115
$((10, 10), 3r, 9r)$	6.8	77	123

Zbog svega navedenog, opravdano je uporediti efekte nehomogene deformacije sa efektima homogene deformacije, opisane u glavi 2. Zajednička karakteristika i homogenih i nehomogenih deformacija je narušenje simetrije koja dovodi do ukidanja



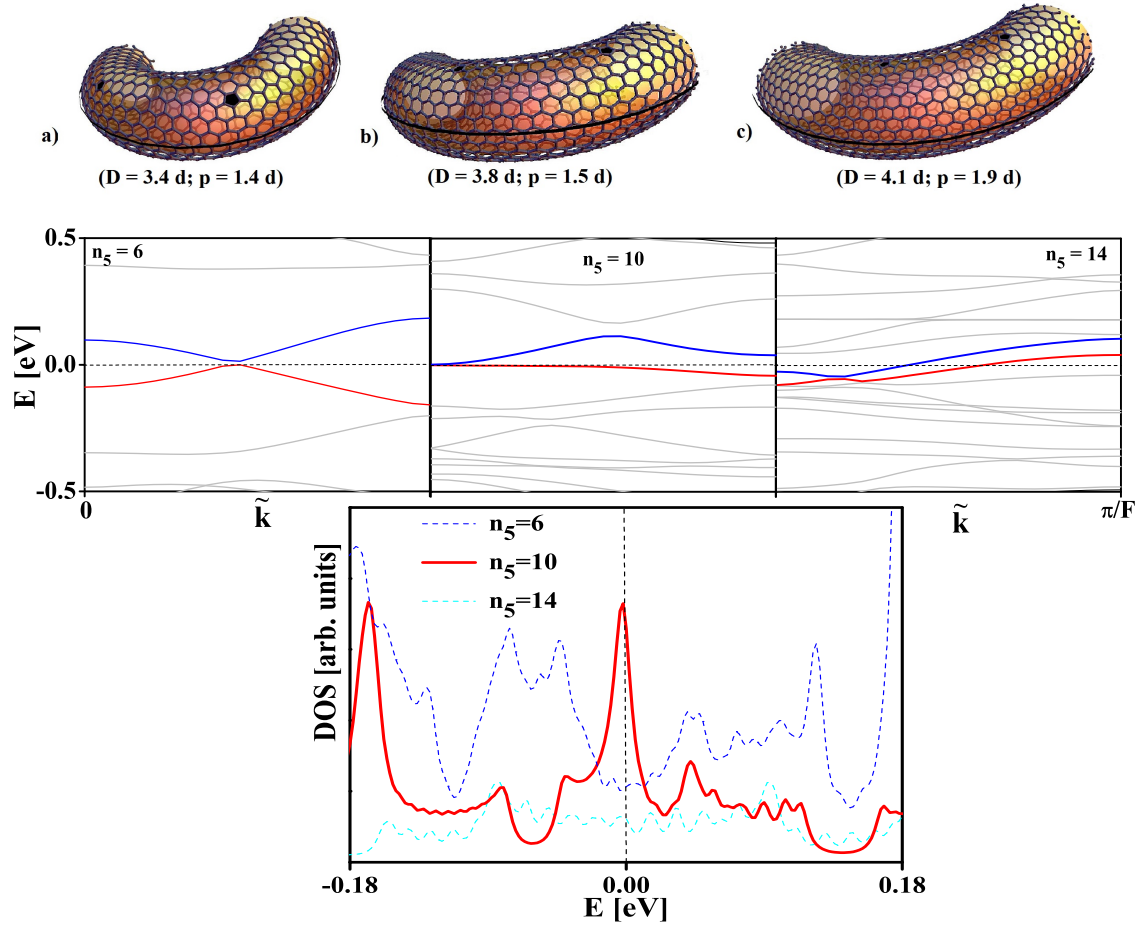


Slika 4.3: Apsolutna vrednost lokalne deformacije  $\Delta$  [%] na unutrašnjem i spoljašnjem rubu u zavisnosti od helikalnog radijusa  $R$  i koraka  $p$  u jedinicama tubularnog radijusa  $r$ .

degeneracije stanja, što je uočljivo na slici. Situacija u slučaju tube  $((10, 0), 10r, 9r)$  podseća na efekat torzije na sedlaste tube, a uzrok i objašnjenje su isti (poglavlje 2.2). Međutim, prilikom homogenih deformacija, dolazi do približno linearnog pomeranja van Hov singulariteta u gustini stanja, tj. približno linearnog pomeranja čitave zone kao celine, dok nehomogena deformacija dovodi do nehomogene promene energije pojedinih tačaka unutar zone (tj. oblika zone). To omogućava pojavu indirektnog procepa i asimetriju zona oko Fermijevog nivoa. Razlog zbog kojeg se energije pojedinih stanja povećavaju, a drugih, unutar iste zone, smanjuju, leži u nehomogenom doprinosu pojedinih atomskih orbitala sa različitih položaja na tubi. Drugim rečima, elektronska stanja u istoj zoni imaju različite Blohove koeficijente. Ovaj efekat je detaljno analiziran u sledećem poglavlju. Ako se ograničimo na realistična lokalna istezanja (do 20%) tada možemo konstatovati da su glavni efekti nametnuti redukovanjem ukupne simetrije (pravilo nepresecanja i cepanje četverostruko degenerisanih zona). Pojava asimetrije stanja bliskih Fermijevom nivou, može se pripisati većim nehomogenim deformacijama. Prisustvo defekata, omogućava stabilnost tuba sa većim lokalnim deformacijama. Dakle, asimetrija zona je direktna posledica globalnih parametara, a zbog uslova stabilnosti, i indirektna posledica lokalne strukture. Konačno, pored pomenutih efekata, elektronska struktura helikalnih tuba u jednostavnom modelu, poseduje dovoljnu sličnost sa običnom tubom od koje je dobijena, tako da i dalje može biti smatrana perturbacijom cilindrične

strukture. Takve sličnosti u modelu sa defektima nema, i u njemu je potrebno posebno analizirati uticaj položaja i rasporeda defekata na tubi.

### 4.1.3 Lokalna struktura semi-metalnih tuba



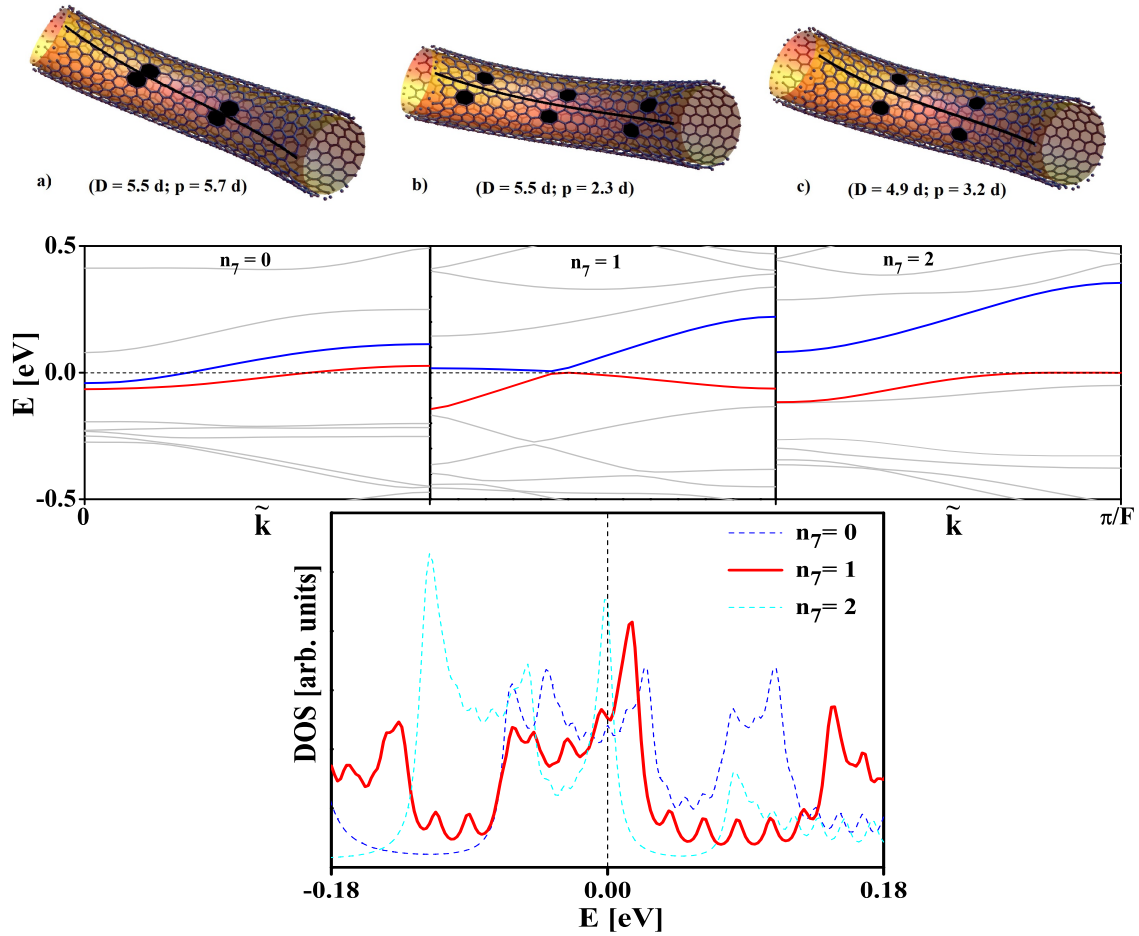
Slika 4.4: Niz od tri tube:  $(5, 3, 0, n_5, (1, 0), (0, 5))$  sa parametrom a)  $n_5 = 6$ , b)  $n_5 = 10$  i c)  $n_5 = 14$ . Petougane disklinacije i spoljašnji ekvator su obojeni crnom bojom. Na slici su takođe prikazani helikalni dijametar  $D$  i korak  $p$  u jedinicama tubularnog  $d$  dijametra. Ispod su prikazane odgovarajuće elektronske zone i gustina stanja.

Globalna struktura helikalne tube, tj. parametri tubularne površi jesu definisani položajem i rasporedom defekata unutar monomera (lokalna struktura), ali nisu jednoznačno. Drugim rečima, postoji više različitih lokalnih struktura koje dovode do približno istih globalnih parametara. Ideja je da se analizom tuba sa različitom lokal-

nom strukturom i približno istom lokalnom deformacijom, preciznije definiše uticaj lokalne strukture na elektronske osobine, posebno da se okarakterišu konfiguracije koje imaju semi-metalna elektronska svojstva.

Na osnovu analize oko 150 tuba, utvrdili smo da je oko 15% metalnog i semi-metalnog karaktera. Među semimetalnim nijedna nije sa parnim parametrom grafa  $n_6$ . Tube čiji je graf sa parnim  $n_6$ , imaju petougaoone diklinacije pozicionirane na spoljašnjem ekvatoru i među njih, u okviru našeg metoda topoloških koordinata, nije moguće umetnuti kolone šestouglova. Imajući to u vidu, analiza je usmerena na tube sa neparnim  $n_6$  jer samo one imaju dovoljnu strukturnu fleksibilnost. Nizovi tuba sa različitom lokalnom strukturom dobijene su razdvajanjem petouglova i/ili sedmouglova na samom grafu tube. Parametri  $n_6$ ,  $n_r$ ,  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  grafa  $(n_6, n_r, n_7, n_5, (\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2))$  se fiksiraju, a  $n_5$  i  $n_7$  nezavisno variraju. Na taj način između petouglova (i sedmouglova) se umeće sve veći broj šestouglova. Krajnji efekat, dobijen nakon relaksacije je sve veće udaljavanje petouglova od spoljašnjeg ekvatora i sedmouglova od unutrašnjeg, kao što je prikazano na slikama 4.4 i 4.5. Umetanje dodatnih kolona šestouglova dovodi do povećanja tubularnog dijametra (odnosno tubularnog obima za širinu šestougla). Međutim, odnos tubularnog i helikalnih parametara je približno nepromenljiv i označen je na slikama, što ukazuje da je uticaj globalnih parametara jako mali. Na istoj slici su prikazane odgovarajuće elektronske zone i gustina stanja. U zavisnosti od parametra  $n_5$  (od udaljenosti petougaoonih defekata od ekvatora), tube su najpre kvazi-metalne ( $n_5 = 6, 8$ ), zatim semi-metalne ( $n_5 = 10$ ), da bi za dovoljno veliko  $n_5 \geq 12$  postale metalne. Tako drastične promene u maloj okolini Fermijevog nivoa, na osnovu stepena lokalne deformacije i zaključaka prethodnog paragrafa, nije opravdano pripisati uticaju same krivine helikalne tubularne površi. Sedmougaoone disklinacije u nisu razdvojene ( $n_7 = 0$ ) ni kod jedne tube u nizu, tako da je efekat rezultat promene položaja petouglova na tubi.

Međutim, uticaj položaja sedmouglova na stanja u okolini Fermijevog nivoa nije manje značajan. Promena njihovog položaja u odnosu na unutrašnji ekvator postignut je umetanjem kolona šestouglova između sedmouglova. Primer tako formiranog niza zajedno sa elektronskim zonama i gustinama stanja prikazan je na slici 4.5. Parametri koji karakterišu lokalne deformacije su takođe navedeni, tako da je jasno da njihov uticaj ne može biti dominantan. Rezultat je da udaljavanje sedmougaoonih defekata od unutrašnjeg ekvatora dovodi do formiranja, a nakon toga i širenja procepa. Efekat je suprotan od efekta koji udaljavanje petougaoonih defekata od



Slika 4.5: Niz od tri tube:  $(3, 5, n_7, 12, (1, 0), (0, 5))$  sa parametrom a)  $n_7 = 0$ , b)  $n_7 = 1$  i c)  $n_7 = 2$ . Sedmougaoane disklinacije su obojene crnom bojom. Helikalni dijamer  $D$  i korak  $p$  izraženi su u jedinicama tubularnog  $d$  dijametara. U donjem delu slike prikazane su odgovarajuće elektronske zone i gustine stanja.

spoljašnjeg ekvatora na elektronska stanja.

Konačan zaključak je da se konfiguracije semi-metalnih i metalnih tuba karakterišu značajnim odstupanjem položaja petougaoernih defekata od spoljašnjeg ekvatora i bliskošću (dodirivanjem) sedmougaoernih defekata sa unutrašnjim ekvatorom. Ovakav zaključak nameće pitanja značaja kako oblasti oko ekvatora tako i samih defekata u formiranju valentnih i provodnih elektronskih stanja. U tom cilju je sprovedena analiza atomskih koeficijenata valentnih i provodnih stanja tuba sa semimetalnim osobinama.

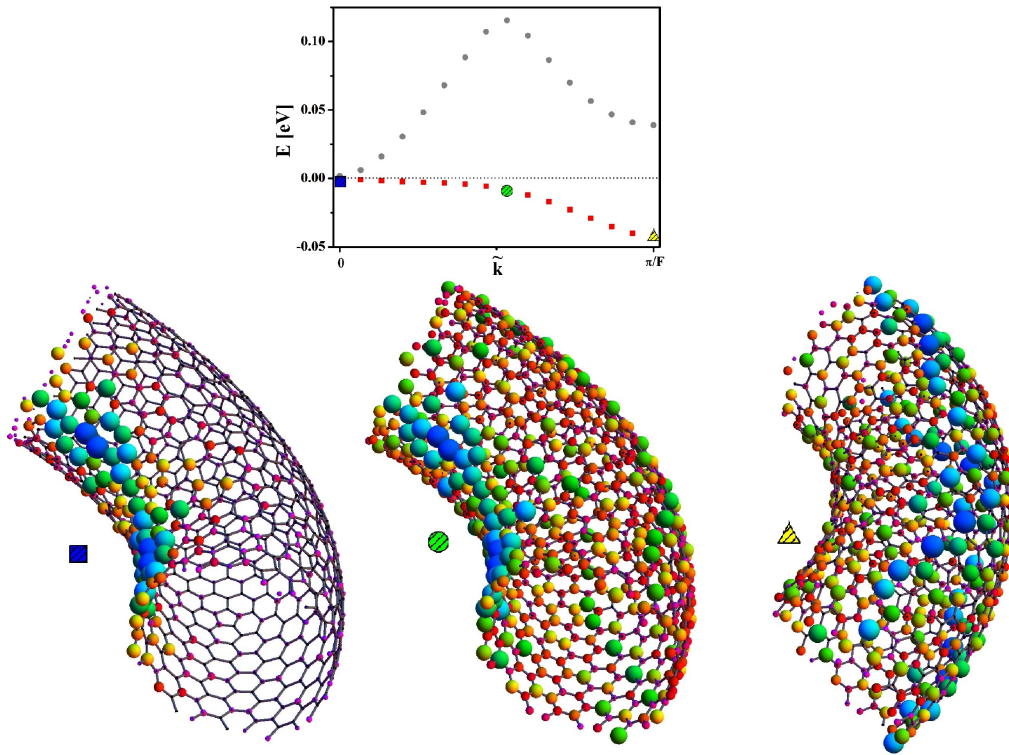
## Analiza stanja u blizini Fermijevog nivoa

Pri razmatranju koeficijentata stanja oko Fermijevog nivoa doprinos hibridizovanih  $sp^2$  orbitala je zanemarljiv. To je dobro poznata činjenica [13] koja važi kod svih ugljenikovih  $sp^2$  hibridizovanih struktura i posledica je velikih vrednosti integrala preklapanja orbitala u ravni koje rezultiraju u velikoj apsolutnoj vrednosti energije njima pripadajućih elektronskih zona. To znači da je dovoljno uzeti u obzir samo po jednu  $p_{\perp}$  orbitalu sa svakog atoma.

Prikaz doprinosa atomskih orbitala za pojedina valentna stanja dat je na slici 4.6. Evidentno je da doprinos varira duž Brillouinove zone. Pri prelasku sa stanja u zoni u kojima je energija najveća ka tačkama sa manjom energijom, glavnina doprinosa prelazi sa unutrašnjeg ekvatora ka spoljašnjem. Dakle, za stanja u valentnoj zoni važi sledeće pravilo na prste: što su zastupljenije orbitale sa unutrašnjeg ruba tube energije stanja su veće i obratno za orbitale sa spoljašnjeg ruba.

Uporedni prikaz za provodnu zonu iste tube je na slici 4.7. Doprinos atomskih orbitala varira i u ovom slučaju, ali zbog složenijeg oblika zone i ponašanje je složenije. Naime, pri pomeranju od stanja sa minimalnom energijom ka (susednim) stanjima sa višom, takođe dovodi do pregrupisanja doprinosa sa spoljašnjeg ka unutrašnjem rubu tube. Međutim, pri upoređivanju dva (distantna) stanja iz različitih delova zone nije moguće unapred reći gde je doprinos najveći. Na primer, poređenjem tačke maksimuma provodne zone na slici 4.7 sa tačkom lokalnog minimuma (sa maksimalnim  $\tilde{k}$ ), zaključujemo da u tom delu zone postoji jedva vidljiva promena. Analiza atomskih stanja je sprovedena za stanja u okolini Fermijevog nivoa za sve tube iz nizova prikazanih na slikama 4.4 i 4.5. Isto pravilo je primenljivo i za ostale tube, metalne i poluprovodne. Moguće objašnjenje zašto kod stanja bliskih Fermijevom orbitale sa unutrašnjeg ruba tube dovode do veće energije, a sa spoljašnjeg do manje, leži u različitim vrednostima integrala prekrivanja  $p_{\perp}$  orbitala na različitim rastojanjima i pod različitim uglom, koji na taj način skaliraju energiju elektronskih svojstvenih stanja.

Već je pomenuto da se osnovni geometrijski (preciznije - efekat Gausove krivine) efekat preslikavanja obične nanotube na helikalnu tubularnu površ, sastoji u lokalnom skraćanju veza na unutrašnjem rubu (oko unutrašnjeg ekvatora) i produženju na spoljašnjem rubu. Pored promene dužine postoji i dodatni efekat - promena ugla među vektorima normale u različitim tačkama površi. Matematičkim rečnikom,



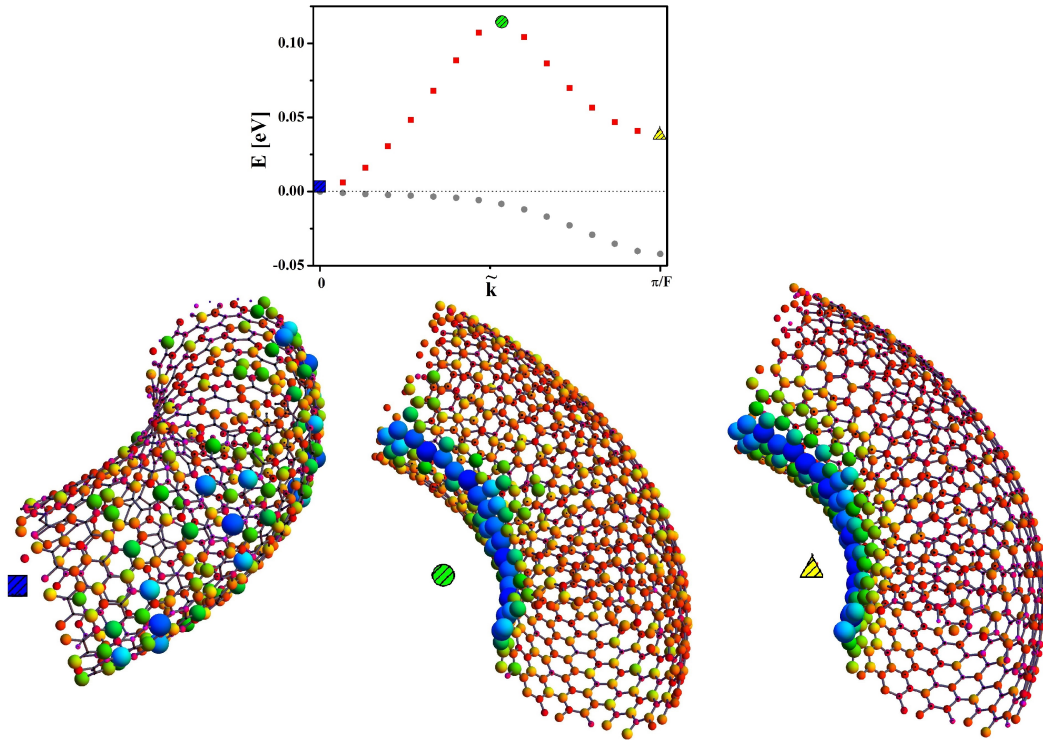
Slika 4.6: Doprinos pojedinih atomskih  $p_{\perp}$  orbitala elektronskim stanjima u valentnoj zoni tube  $(5, 3, 0, 10, (1, 0), (0, 5))$  u  $k$  tačkama označenim na slici. Veći doprinos je prikazan većim dijametrom atoma-kuglice i plavom bojom, odnosno bojama bliškim plavom delu spektra.

ta dva efekta su opisana tzv. "prvom" i "drugom fundamentalnom formom", dve matrice na kojima je izgrađena čitava diferencijalna geometrija površi [72]. Oba efekta utiču na vrednost integrala prepokrivanja, koji u slučaju atomskih orbitala Slejterovog tipa ima sledeći zapis:

$$J_{n_p, \alpha_p, l_p, m_p}^{n_q, \alpha_q, l_q, m_q}(\mathbf{d}) = \int \psi_{n_p, \alpha_p, l_p, m_p}(\mathbf{r}) \psi_{n_q, \alpha_q, l_q, m_q}(\mathbf{r} - \mathbf{d}) dV.$$

Iz samog zapisa je jasno da zavisi pored tipa orbitale okarakterisanog skupom kvantnih brojeva  $n, \alpha, l, m$  i od vektora njihovog međusobnog položaja  $\mathbf{d}$ . Ovde nas konkretno zanima kako se menja vrednost integrala za dve koplanarne  $p_{\perp}$  orbitale u zavisnosti od rastojanja i ugla nagiba među njihovim osama. Integrali su izračunati za orbitale definisane izrazom:

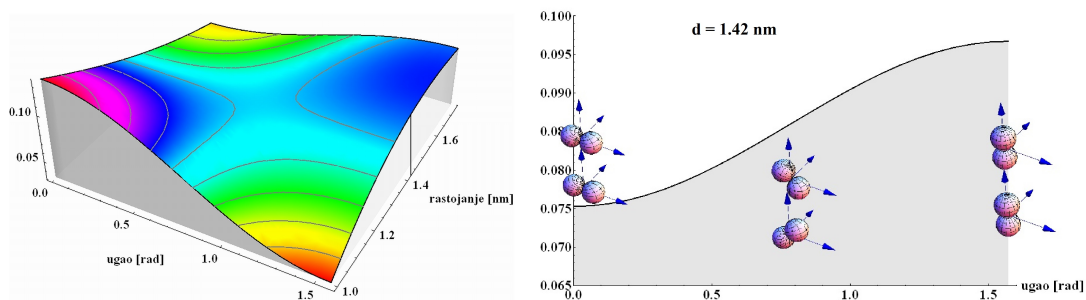
$$\psi_{\perp}(r, \theta, \phi) = 23.026re^{-3.80282r} (Y_{-1}^1(\theta, \phi) - Y_1^1(\theta, \phi)).$$



Slika 4.7: Doprinos pojedinih atomskih  $p_{\perp}$  orbitala elektronskim stanjima u provodnoj zoni tube  $(5, 3, 0, 10, (1, 0), (0, 5))$  u  $k$  tačkama označenim na slici. Veći doprinos je prikazan većim dijametrom atoma-kuglice i plavom bojom, odnosno bojama bliskim plavom delu spektra.

Ugao nagiba ( $\beta$ ) je definisan tako da ima nultu vrednost za paralelne ose, a ostale konfiguracije se dobijaju simultanom rotacijom, prva za ugao  $\beta$ , a druga za  $-\beta$  oko normale na zajedničku ravan. Rezultat je grafički prikazan na slici 4.8. Na levoj strani je prikazana zavisnost od ugla  $\beta$  i od rastojanja, dok je na desno strani prikazana zavisnost od ugla za srednje međuatomsko rastojanje koje kod ugljeničnih tuba iznosi 1.42 nm. Očigledno je da pri srednjem međuatomskom rastojanju integral prepokrivanja raste sa uglom  $\beta$ . Isto važi i za veća rastojanja. Ali na manjim rastojanjima dolazi do kvalitativne promene, tako da vrednost integrala opada sa uglom  $\beta$ . Kritično rastojanje na kojem dolazi do promene je oko 1.31 nm.

Ako rezultat primenimo na orbitale helikalne nanotube, jasno je da se integrali prepokrivanja razlikuju u zavisnosti od položaja na tubularnoj površi i to, pre svega, zbog različitog ugla među osama orbitala. Razlika u međuatomskim rastojanjima se menja na površi, ali je kod ispitanih tuba skoro uvek iznad kritične. Na primer,



Slika 4.8: Vrednost integrala prepokrivanja dve koplanarne  $p_{\perp}$  orbitale u zavisnosti od rastojanja i ugla nagiba među osama. Skiciran je i međusobni položaj orbitala za karakteristične vrednosti ugla  $\beta = \{0, \pi/4, \pi/2\}$ .

u slučaju tube  $(5, 3, 0, 10, (1, 0), (0, 5))$ , maksimalna dužina veze je 1.81 nm, a minimalna 1.30 nm; u slučaju tube  $(5, 3, 0, 6, (1, 0), (0, 5))$ , maksimalna dužina veze je 1.73 nm, a minimalna 1.31 nm. Vidimo da samo u slučaju minimalne dužine veze dolazi do prelaska u kritičnu oblast. Maksimalna dužina veze se javlja kod jedne od stranica sedmougla koja dodiruje unutrašnji ekvator, dok se minimalna dužina veze javlja kod stranice petougla okrenute ka spoljašnjem ekvatoru<sup>3</sup>. Dakle, kod atoma grupisanih oko unutrašnjeg ekvatora sa manjim poluprečnikom, ugaona razlika među osama orbitala je veća, a to dovodi do povećanja integrala prepokrivanja, a on utiče na veću energiju onih stanja kod kojih isti atomi imaju većinski doprinos. Za atome grupisane oko spoljašnjeg ruba važi suprotno: poluprečnik je veći, krivina i ugaona razlika manja, što sve utiče na manju energiju elektronskih stanja. Kod atoma sa spoljašnjeg ruba treba biti oprezan jer dužina veza na petouglovima i eventualno na njihovim susedima, može biti i nešto manja od kritične, ali pošto većina atoma na samom rubu ipak ima veze dužine veće od kritične, efekat bi opet trebalo da se ispolji samo je manje izražen.

Komentari vezani za dužine veza (međuatomska rastojanja) nas dovodi do poslednje karike u objašnjenju, a to je značaj položaja defekata na tubi. Kako su dužine veza na sedmouglu veće od srednje, a na petouglu manje od srednje, to pozicioniranje sedmougla na unutrašnjem ekvatoru dovodi do snižavanja maksimalne energije zone, a sedmougla na spoljašnjem ekvatoru, do povećanja minimalne enrgije

<sup>3</sup>Na taj način pojava defekata čini lokalno deformisan sistem stabilnim, tj. smanjuje ukupnu energiju sistema. U oblasti gde su veze produžene, one dovode do skraćivanja, a tamo gde su sabijene, do produženja.



zone. U slučaju provodne zone, pomeranje sedmouglova ka unutrašnjem rubu, deformiše provodnu zonu tako što LUMO stanje približava HOMO stanju u valentnoj, dok pomeranje petouglova ka spoljašnjem rubu deformiše valentnu zonu tako što HOMO stanje približava LUMO stanju provodne zone. Zaključak vezan za petouglaone defekte je tačan u slučaju da minimalna dužina veze nije (značajno) manja od kritične dužine. Konačni zaključak je da lokalni parametri (položaj defekata) omogućavaju finu promenu energije (promenom oblika) elektronske zone. Suptilan uticaj likalnih parametara je od krucijalne važnosti u slučaju semi-metalnih tuba kod kojih su bitni i tačan oblik i položaj provodne i valentne zone. Dok gustina defekata po jedinici dužine određuje globalne parametre i globalne osobine elektronskih zona, dotle njihov tačan položaj unutar monomera obezbeđuje dodatnu finu korekciju energija zona u okolini Fermijevog nivoa, što sve zajedno rezultira tako raznovrsnim tipovima elektronskih zona kod helikalnih tuba.

## 4.2 Elektronske osobine deformisanih konfiguracija

Velika raznovrsnost elektronskih osobina sama po sebi nije dovoljna za uspešnu primenu ovih tuba u nanotehnologiji. Potrebni su fleksibilnost i mogućnost kontrole promenom spoljašnjih parametara. Ovaj paragraf je posvećen ispitivanju mogućnosti uticaja mehaničkih napona na elektronske i optičke osobine helikalnih tuba.

Homogenim deformacijama helikalne tube nazivamo homogene deformacije samog vodećeg heliksa: istežanje, torziju i homotetiju (homogeno širenje). Homogenost deformacije kod običnih tuba podrazumeva da se svi atomi pomeraju na isti način prilikom deformacije. To kod helikalne tube nije slučaj, i najjednostavnije su one deformacije kod kojih se tačke vodećeg heliksa pomeraju na isti način. Posmatrano u jednostavnom modelu, to je ekvivalentno uklanjanju nanotube sa heliksa, deformaciju heliksa i ponovno navlačenje tube na novi heliks. Dakle, deformacije helikalnih tuba menjaju stepen lokalne deformacije međuatomskih veza (posebno na unutrašnjem i spoljašnjem rubu). Kako je realna helikalna tuba globalno definisana helikalnim radijusom  $R$ , tubularnim radijusom  $r$ , dužinom duž ose heliksa  $l_z$  i brojem navojaka  $n_{nav} = l_z/p$ , jasno je da istežanje menja samo dužinu tuba, a broj navojaka ostavlja konstantnim, dok torzija fiksira dužinu, a menja broj na-

vojaka. Ako razmatramo beskonačnu tubu, obe deformacija dovode do promene koraka  $p = l_z/n_{nav}$ , ali i helikalnog radijusa. Naime, pošto promena  $R$  i  $p$  vodi samo do lokalne deformacije (obične) tube, a promena tubularnog radijusa  $r$  i dužine monomera  $a$  zahteva deformaciju svih veza na tubi, to se očekuje da je promenu prva dva parametra znatno lakše postići<sup>4</sup> i da se, u prvoj aproksimaciji, može smatrati da su druga dva parametra konstantni pri homogenim deformacijama. Ako  $a$  smatramo konstantnim pri deformaciji, pošto važi  $R^2 = (a^2 - p^2)/4\pi^2$ , promena koraka heliksa pri deformacijama, praćena je promenom radijusa heliksa. Naravno, ovo su gruba razmatranja i kolika su sprežanja promene pojedinih parametara helikalne tube mora biti izračunato npr. primenom molekularno-dinamičkog algoritma, sličnog onom korišćenom prilikom analize deformacionih sprežanja običnih nanotuba u glavi 1.

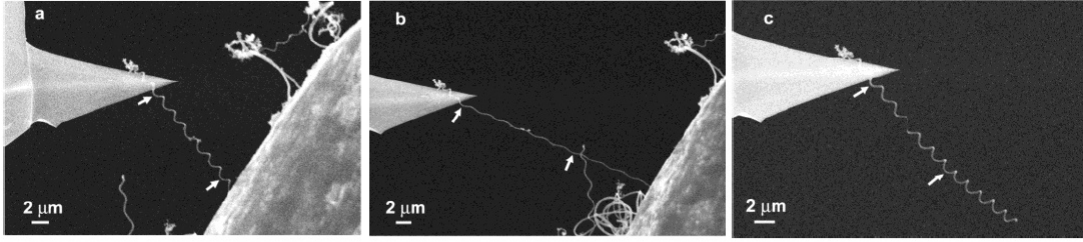
Zbog složenosti samog postupka, u literaturi postoji svega nekoliko rezultata merenja [73] elastičnih koeficijenata i čvrstine. Na slici 4.9 preuzetoj iz reference [73], prikazan je postupak podužnog istezanja helikalne tube. Maksimalno istezanje, izmereno neposredno pre odvajanja tube od substrata, iznosi 42 %, što je dvostruko više nego kod običnih nanotuba. Nakon istezanja, tuba se vratila u prvobitan položaj, što znači da nije pretrpela plastičnu deformaciju. Pritom je, kao što je uočljivo na slici, tuba korišćena u ogledu relativno malog helikalnog radijusa. Za tube većeg radijusa očekuje se i veće maksimalno istezanje, kao i veći opseg linearnog režima istezanja. U istom ogledu je izmereno da elastična konstanta ("spring constant") u linearnom režimu istezanja iznosi 0.12 N/m.

Pored merenja elastičnih osobina, vršeni su i molekularno dinamički proračuni [74, 63] elastičnih funkcija odziva kao i procenta kidanja međuatomskih veza prilikom deformacija. Rezultat je znatno veća elastičnost HUNT u poređenju sa JUNT ("superelastičnost"). Za HUNTu izloženu normalnom naponu od 14 GPa, očekivano istezanje je 30 %, dok je za JUNTu izloženu naponu od 90 GPa, očekivano istezanje 15 % (što su maksimalna istezanja pri kojima, prema proračunu ne dolazi do kidanja kovalentnih veza) [74]! U radu [63] Liu sa saradnicima je proračunima na potpuno različitom modelu došao do još drastičnijih potvrda superelastičnosti HUNT: Yangov moduo helikalnih tuba je za oko dva reda veličine manji od modula običnih tuba (kod kojih iznosi oko 1 TPa); pri istezanjima od preko 60 % ne dolazi do promene topološke strukture tube; pri istezanju od 50 % srednja dužina veza se menja

---

<sup>4</sup>To je i potvrđeno u merenjima navedenim u referenci [73].

manje od 0.5 %. Poslednji rezultat opravdava pretpostavku da dužinu monomera  $a$  možemo smatrati konstantnom pri deformacijama.

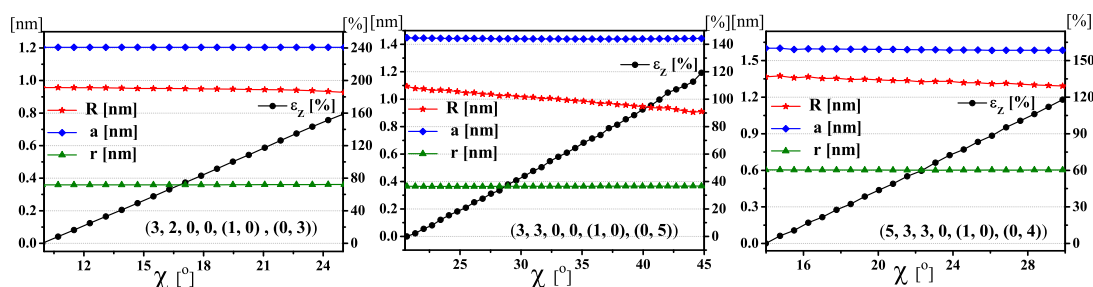


Slika 4.9: Prikaz merenja prilikom istezanja helikalne tube. Slika je preuzeta iz ref. [73]. Tubularni dijametar tube je 126 nm, helikalni dijametar 420 nm i korak 120 nm.

#### 4.2.1 Deformaciona sprezanja kod HUNT

Osnovni cilj ovog poglavlja je analiza uticaja podužnog istezanja na elektrooptičke osobine helikalnih tuba. U tu svrhu su odabrane tube sa različitim tipovima elektronskih zona. Deformisane konfiguracije su dobijene promenom inklinacionog ugla ( $\chi$ ) od relaksirane vrednosti  $\chi_0$  na neku drugu  $\chi_i$ ; nova vrednost  $\chi_i$  je zatim fiksirana, dok se ostali parametri  $R$ ,  $r$ ,  $a$ , i  $\varphi_0$  ponovo podvrgnuti relaksaciji. Na taj način su za zadatu vrednost inklinacionog ugla  $\chi_i$ , određene optimalne deformisane konfiguracije:  $R_i$ ,  $r_i$ ,  $a_i$ , i  $\varphi_{0i}$ . Deformacija je sa dobijenim geometrijskim parametrima povezana izrazom:  $\varepsilon_z = R_i \tan \chi_i / (R_0 \tan \chi_0) - 1$ .

Efekte naknadne relaksacije, kao i kod običnih nanotuba, dovodi do deformacionih sprezanja, ali ona su u ovom slučaju nezanemarljiva samo u slučaju sprezanja inklinacionog ugla sa helikalnim radijusom. Rezultat deformacionog sprezanja je prikazan na slici 4.10. Jasno je da su indukovane promene tubularnog radijusa  $r$  i dužine monomera  $a$  potpuno zanemarljive. To je činjenica koja je u skladu sa superelastičnošću helikalnih tuba. Naime, mogućnost superelastične deformacije postoji kod sistema kod kojih se tom prilikom dužine veza jako malo menjaju, a dužine veza kod HUNT uglavnom zavise od tubularnih parametara  $r$  (poprečne) i  $a$  (podužne). Jedino deformaciono sprezanje koje treba uzeti u obzir je promena helikalnog radijusa izazvana promenom inklinacionog ugla, i to u slučaju tuba sa većim inklinacionim uglom. Od tri tube prikazane na slici 4.10 jedino je kod tube  $(3, 3, 0, 0, (1, 0), (0, 5))$  sprezanje značajnije i iznosi oko 18% pri istezanju od 120%.



Slika 4.10: Promena parametara  $\epsilon_z$ ,  $R$ ,  $a$  i  $d$  indukovana relaksacijom, u funkciji inklinacionog ugla  $\chi$ .

Njen inklinacioni ugao je najveći:  $21^\circ$  u poređenju sa  $9.7^\circ$  i  $14^\circ$  kod ostale dve tube. Za realističnija istezanja, do 50 %, može se smatrati da deformaciona sprezanja kod HUNT ne postoje.

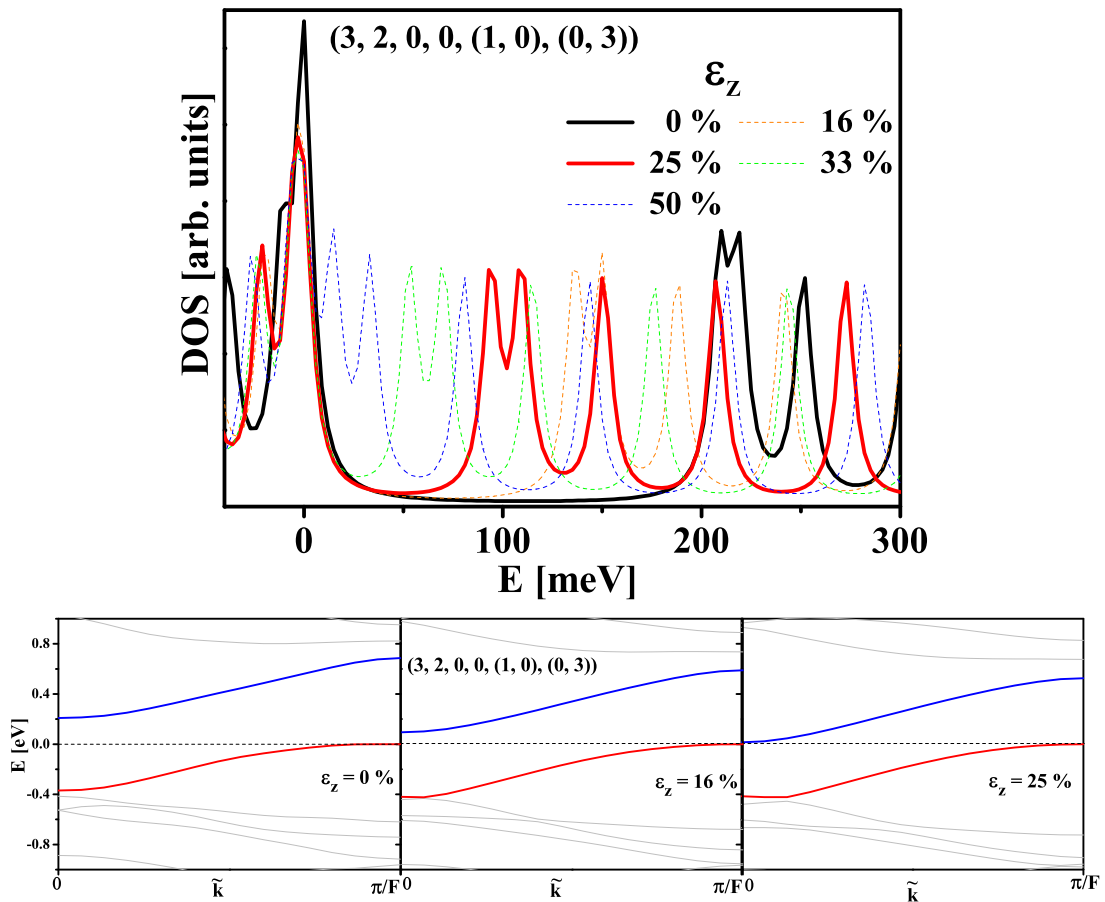
#### 4.2.2 Elektro-optičke osobine deformisanih HUNT

Uticao istezanja na elektronske zone i gustine stanja je prikazan na slikama 4.11, 4.12, na primeru poluprovodne tube  $(3, 2, 0, 0), (1, 0), (0, 3)$  (4.11), semi-metalne  $(3, 3, 0, 0), ((1, 0), (0, 5))$  i kvazi-metalne  $(5, 3, 3, 0), ((1, 0), (0, 4))$  tube (4.12). Tuba  $(3, 2, 0, 0), (1, 0), (0, 3)$  je u ravnotežnoj konfiguraciji poluprovodnik sa indirektnim procepom od oko 0.2 eV. Pri manjim istezanjima procep se najpre sužava, a zatim, pri istezanju od 25 % potpuno isčezava. Pri većim istezanjim, gustina stanja u blizini Fermijevog nivoa postaje sve veća, tj. njen metalni karakter je sve izraženiji. Poluprovode tube sa direktnim procepom pokazuju isto ponašanje.

Za razliku od poluprovodnih, istezanje kvazi-metalnih i semimetalnih tuba 4.12 ne dovodi do značajnijih promena u gustini stanja oko Fermijevog nivoa. Pri većim istezanjima, dolazi do jako izraženih preraspodela intenziteta gustine stanja na nešto većim energijama, što dovodi do radikalnih promena u optičkim osobinama, slika 4.13, ali provodnost tuba pritom ostaje očuvana.

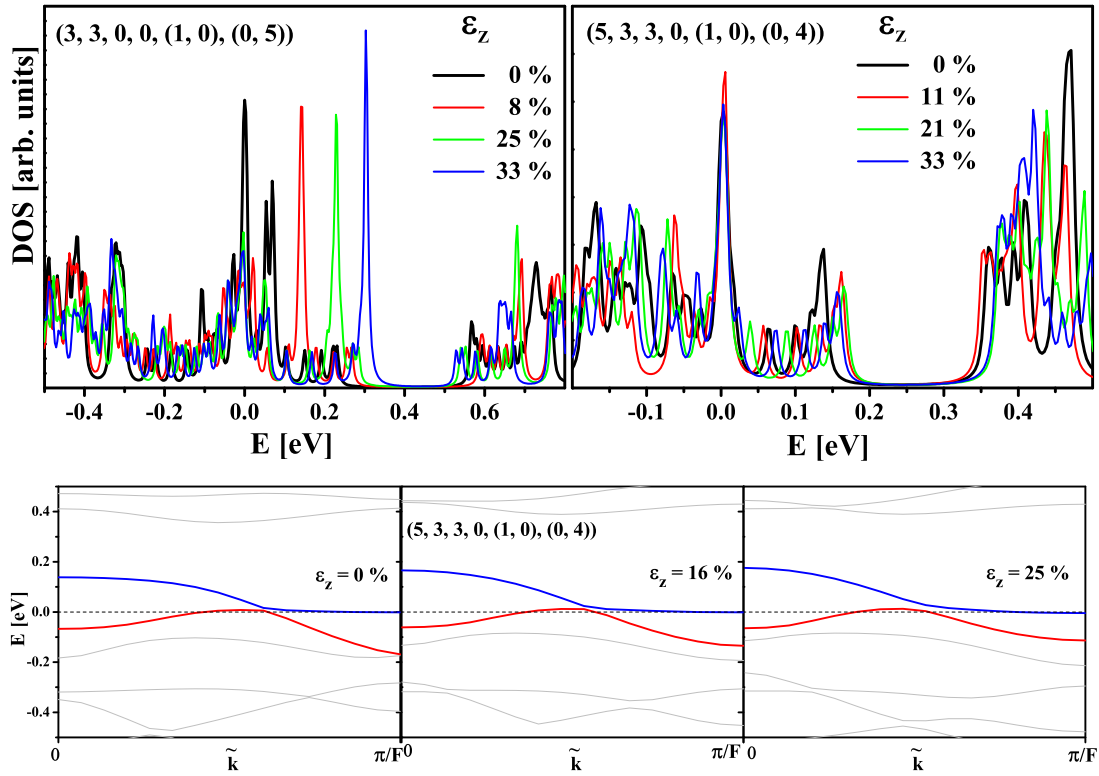
Objašnjenje stabilnosti kod metalnih i nestabilnosti stanja na Fermijevom nivou kod poluprovodnih, leži u efektu koji homogeno istezanje heliksa ima na lokalnu geometriju helikalne tube. Pošto istezanje dovodi do promene helikalnog koraka  $p$ , male promene helikalnog radijusa  $R$  i faktički zanemarljive promene istalih parametara, jasno je da se dužine unutrašnjeg i spoljašnjeg ekvatora menjaju za približno istu vrednost (za realistična istezanja: do 50 % - 60 %). To znači da istezanje možemo

smatrati za homogenu deformaciju ne samo vodećeg heliksa, već i čitave tube. Na osnovu zaključaka glave 2, znamo da homogene deformacije kod JUNTa, dovode do uniformnog pomeranja elektronskih zona i van Hov singulariteta. To je očigledno i u slučaju HUNT, na slikama 4.11, 4.12. Približno homogeno povećanje međuatomskog rastojanja, izazvano istezanjem, dovodi do smanjenja energije valentne zone sve do preseka sa Fermi nivoom. To je upravo efekat koji se dešava kod poluprovodnih tuba. Međutim, kod metalnih, taj presek već postoji, odnosno, valentna i provodna zona su već jako blizu jedna drugoj (ili se dodiruju na ivicama ireducibilnog domena  $[0, \pi/F]$ ), a zbog simetrije nije dozvoljeno njihovo presecanje, konačan efekat istezanja je u njihovom slučaju minimalan - jedva vidljiv na slici 4.12. Energija



Slika 4.11: Elektronska gustina stanja za ravnotežnu i konfiguracije dobijene istezanjem tube  $(3, 2, 0, 0, (1, 0), (0, 3))$ . Ispod je prikazana evolucija elektronskih zona oko Fermijevog nivoa prilikom istezanja.

deformacije (na elektrone prenetu promenom hopping parametara), se kod metalnih



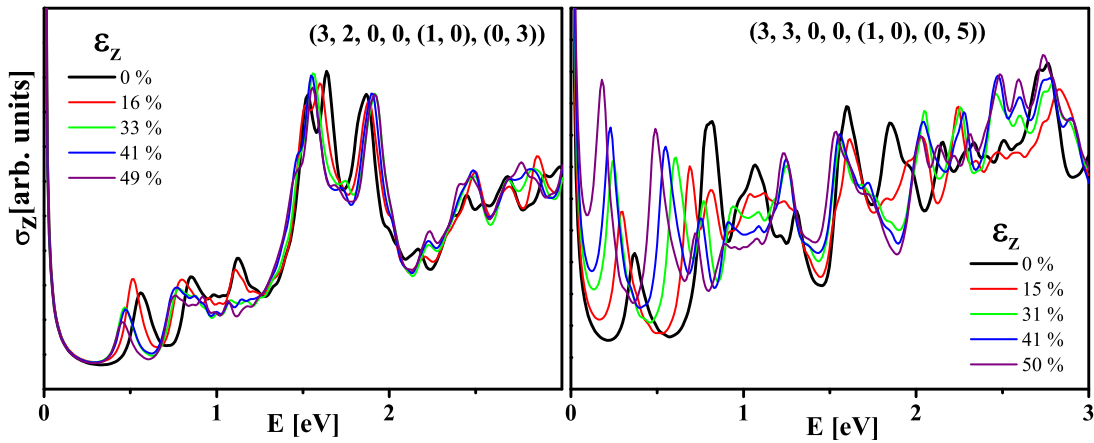
Slika 4.12: Elektronska gustina stanja za ravnotežnu i konfiguracije dobijene istezanjem tuba  $(3, 3, 0, 0, (1, 0), (0, 5))$  (QM) i  $(5, 3, 3, 0, (1, 0), (0, 4))$  (SM). Ispod je prikazana evolucija elektronskih zona oko Fermijevog nivoa druge tube prilikom istezanja.

tuba se manifestuje promenom energije elektronskih zona nešto udaljenijih od Fermijevog nivoa, tj. tamo gde njihovo pomeranje nije zabranjeno. To dalje znači da uticaj istezanja kod metalnih tuba ne treba tražiti u promeni provodnih već optičkih osobina.

U tu svrhu izračunate su optičke provodnosti  $\sigma_z$  u dipolnoj aproksimaciji, za slučaj polarizacije duž  $z$  ose. Za proračun je iskorišćen model sa jednom  $p_\perp$  orbitalom po atomu, koja je kod ugljenikovih  $sp^2$  hibridizovanih struktura, u intervalu energija oko Fermi nivoa relevantnom za optičke osobine  $[-1.5, 1.5]$  eV, veoma tačan [13]. Proračun je sproveden za deformisane konfiguracije tuba za koje su izračunate elektronske zone i gustine stanja. Dva tipična primera, jedan za deformacije poluprovodnih, a drugi (semi)metalnih tuba, su prikazani na sl. 4.13.

Unutar ireducibilne zone kod HUNT, svi vertikalni (optički) prelazi su dozvo-

ljeni selekcionim pravilima. Usled toga, svaka promena intenziteta i broja van Hov singulariteta u optičkoj oblasti energija, je vidljiva u optičkoj provodnosti i apsorptivnosti. Kod poluprovodne tube  $(3, 2, 0, 0, (1, 0), (0, 3))$ , kod koje su glavne promene izazvane istezanjem u oblasti od 0 do 0.2 eV, promene u optičkoj provodnosti su slabo izražene. Dva naglašena maksimuma na 1.25 eV i 1.75 eV ostaju izražena i prilikom istezanja, a kod ostalih, manjih pikova, dolazi do manjih promena u energiji i intenzitetu. Kod metalne tube  $(3, 3, 0, 0, (1, 0), (0, 5))$  su promene daleko drastičnije. U neistegnutom stanju ona ima niz izraženih pikova u intervalu od 0.7 eV i 2.1 eV. Zbog istezanja dolazi do izraženih promena u čitavom intervalu optičkih energija. U oblasti od 0 do 0.7 eV i od 2.1 eV do 3 eV optička provodnost je značajno povećana, dok je u intervalu između prethodna dva, uglavnom smanjena. Efekat je podjednako izražen i kod ostalih (kvazi-, semi-)metalnih tuba.



Slika 4.13: Optička provodnost za ravnotežnu i istegnute konfiguracije tuba  $(3, 2, 0, 0, (1, 0), (0, 3))$  (SC) i  $(3, 3, 0, 0, (1, 0), (0, 5))$  (SM).

Navedeni numerički rezultati mogu imati važne praktične posledice. Naime, na osnovu izloženog, na transportne i optičke osobine helikalnih tuba je moguće lako uticati mehaničkim perturbacijama: konkretno, podužno istezanje može da bude jedna od osnovnih tehničkih procedura za fino podešavanje njihovih provodnih i optičkih osobina. Osetljivost elektronskog procepa poluprovodnih HUNT, čini ih pogodnim za upotrebu u piezorezistivnim NEMS sensorima, kojima je moguće detektovati mala pomeranja na nm skali. Važno je napomenuti da su analizirana istezanja u linearnom elastičnom režimu helikalnih tuba [74], kao i da je zbog dva reda veličine manjeg Yangovog modula, istezanja od 50 % moguće postići manjim

naponima nego istezanje od 5% kod običnih nanotuba.

Sa druge strane, zbog velikog uticaja istezanja na optičku provodnost, metalne helikalne tube su odlični kandidati za fleksibilne apsorbere elektromagnetnog zračenja i infracrvenoj i vidljivoj oblasti. Zbog svoje kompleksne strukture i velikog broja maksimuma u elektronskoj gustini stanja, još su i grafitne mikrozavojnice bile predložene za upotrebu u izradi apsorbera [56]. Naime, za postizanje visoke apsorptivnosti, postoje dva načelno različita metoda: oni su bazirani ili na upotreba uređenih, periodičnih struktura sa tzv. "moth eye effect"-om, ili na difuziji u neuređenim visokoatenuativnim površinama. Do sada najuspešniji apsorberi bazirani na drugom principu su napravljeni korišćenjem usmerenih neuređenih nizova standardnih nanotuba [75] ("CNT forest layer"). Kod takvih uređaja je od krucijalne važnosti raspored nanotuba, koji obezbeđuje višestruku refleksiju. Na taj način je preko postepene atenuacije, postignuta izuzetno velika apsorptivnost čitavog sloja. Dobijeni rezultati ukazuju da bi sličan uređaj, baziran na ansamblu helikalnih tuba, mogao da obezbedi veću fleksibilnost i jednostavniju manipulaciju jednostavnom promenom mehaničkih napona.

### 4.3 Strukturalna bliskost JUNT i HUNT

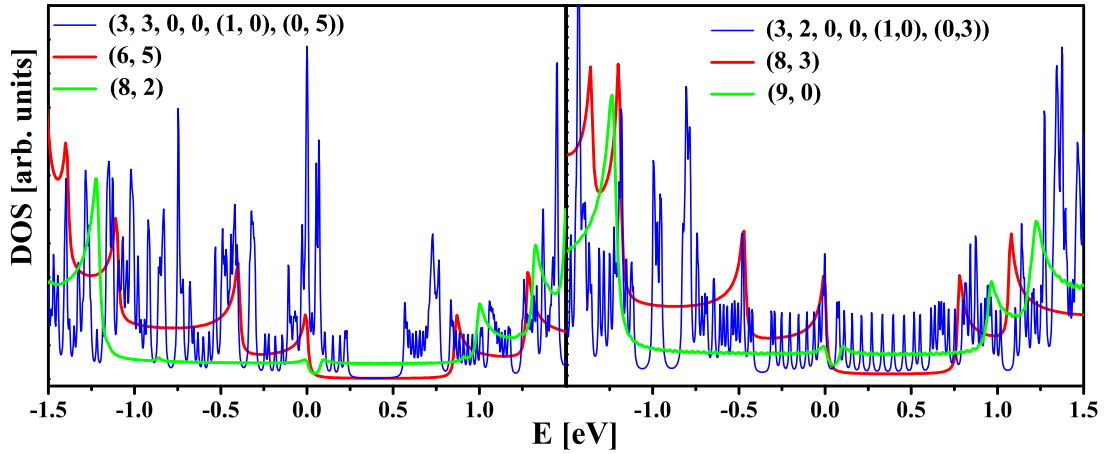
Uticaj defekata na strukturu helikalne tube je toliki, da nije moguće uspostaviti jednostavno pravilo kojim bi helikalnoj tubi pridružili običnu i obratno. Osnovni problem je nemogućnost definisanja parametra koji bi bio analogan kiralnom uglu kod običnih nanotuba. Preostaje mogućnost da se ponovo iskoristi jednostavni model kod kojeg je struktura obične tube očuvana. Sa druge strane pošto atomi u oba modela helikalnih tuba leže na helikanoj tubularnoj površi, moguće je odrediti konfiguraciju u jednostavnom modelu koja najbolje aproksimira datu konfiguraciju u složenijem modelu. Uslov je da atomska odstupanje - koren sume kvadrata rastojanja među najbližim atomima po monomeru  $d_{RMS}$ , bude minimalno. Procedura je sledeća: najpre izabere skup običnih tuba sa radijusima iz malog intervala (korišćen je interval širine 0.4 Å) oko tubularnog radijusa helikalne tube, zatim se one preslikaju na tubularnu površ sa datim parametrima ("navuku" na heliks) i na kraju, međusobnim pomeranjem duž i oko heliksa, odredi minimalno odstupanje po monomeru. Rezultat je obična nanotuba strukturalno najbližnja datoj helikalnoj tubi. Drugim rečima, postoje tubularni dijametar i kiralni ugao koji najbolje aproksi-



miraju datu helikalnu tubu. Pitanje je da li ovako definisana bliskost struktura uzrokuje eksperimentalno merljive podudarnosti u elekto-optičkim osobinama?

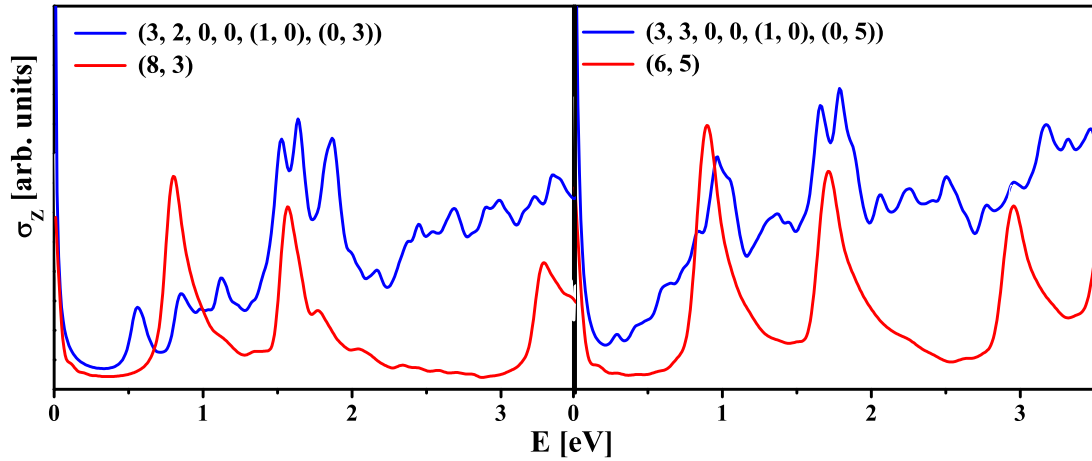
Tabela 4.3: Oznaka helikalne tube, širina elektronskog procepa  $\Delta$ , njeni geometrijski parametri ( $D$ ,  $\chi$ ,  $d$ ,  $a$ ,  $p$ ), oznaka cilindrične tube, njena širina procepa  $\Delta_{\text{CNT}}$  i vrednosti odstupanja po monomeru  $d_{\text{RMS}}$ .

HUNT	$\Delta$ [meV]	$D$ [nm]	$\chi$ [°]	$d$ [nm]	$a$ [nm]	$p$ [nm]	NT	$\Delta_{\text{CNT}}$ [meV]	$d_{\text{RMS}}$ [Å]
(3,2,0,0,(1,0),(0,3))	200	1.9	10	0.7	1.2	1.0	(8,3)	784	0.445
(3,3,3,0,(1,0),(0,4))	250	2.5	22	0.9	1.4	3.2	(8,6)	684	0.490
(5,3,0,0,(1,0),(0,5))	80	2.6	15	1.0	1.7	2.2	(8,7)	644	0.499
(5,3,3,0,(1,0),(0,4))	0	2.7	14	1.2	1.6	2.1	(10,8)	576	0.495
(3,3,0,0,(1,0),(0,5))	0	2.2	21	0.7	1.4	2.6	(6,5)	902	0.518
(3,3,0,0,(1,1),(0,5))	15	1.5	58	0.9	1.1	7.5	(11,0)	690	0.500



Slika 4.14: Elektronske gustine stanja za: levo - helikalnu tubu (3, 3, 0, 0, (1, 0), (0, 5)) i njoj pridružene (8, 2) (po dijametru - zeleno) i (6, 5) (po strukturalnom odstupanju - crveno); desno - helikalnu tubu (3, 2, 0, 0, (1, 0), (0, 3)) i njoj pridružene (9, 0) (po dijametru) i (8, 3) (po strukturalnom odstupanju).

Parovi strukturalno bliskih JUNT i HUNT korišćenih u analizi, navedeni su u tabeli 4.3. Važno je napomenuti da strukturalno bliske tube, dobijene u navedenoj proceduri, nisu tube sa najmanjom razlikom u tubularnom dijametru. Npr. za HUNT (3, 2, 0, 0, (1, 0), (0, 3)) tuba sa najpribližnijim dijametrom je (9, 0), za koju se dobija razlika od  $\Delta r = 0.023$  Å, dok je za njoj strukturalno najbližu tubu (8, 3) -  $\Delta d = 0.287$  Å; za (3, 3, 0, 0, (1, 0), (0, 5)), tuba sa najslučnijim dijametrom je (8, 2) sa razlikom  $\Delta r = 0.012$  Å, a za strukturalno najbližu (6, 5) -  $\Delta d = 0.113$  Å. Stoga su u analizu uključene i tube bliskog dijametra. Uporedni prikaz elektronskih gustina stanja navedenih tuba dat je na slici 4.14



Slika 4.15: Optičke provodnosti za: levo - helikalnu tubu  $(3, 3, 0, 0, (1, 0), (0, 5))$  i njoj pridruženu  $(6, 5)$ ; desno - helikalnu tubu  $(3, 2, 0, 0, (1, 0), (0, 3))$  i njoj pridruženu  $(8, 3)$ .

Jasno je da samo uticaj dijametra nije vidljiv u elektronskim osobinama. Međutim, strukturalna bliskost ima uočljive posledice. Premda je jasno da zbog velike razlike u broju atoma gustina stanja u helikalnom slučaju ima znatno veći broj pikova, oni se ipak javljaju u grupama, a položaji pojedinih grupa koincidiraju sa odgovarajućim pikovima u strukturalno najbližim JUNTA. Sličnost je očuvana (vidljiva) i u optičkoj provodnosti 4.15. Elektronski prelazi između grupa van Hov singulariteta sa bliskim energijama rezultiraju proširenim maksimumima u optičkoj provodnosti. Stoga se podudarnosti očljive u gustini stanja prenose i na optičke osobine, pa položaji dobro definisanih maksimuma kod JUNTA koincidiraju sa dominantnim, širokim pikovima kod HUNTA. To je posebno uočljivo kod tube  $(3, 2, 0, 0, (1, 0), (0, 3))$  i njenog strukturalnog JUNTA parnjaka  $(6, 5)$ . Maksimumi na 0.9 eV i 1.75 eV, koji karakterišu tubu  $(6, 5)$ , neznatno su izmenjeni kod helikalnog partnera: prvi je pomen na 1 eV, dok je drugi na istoj energiji ali podeljen u dva bliska pika. Zanimljivo je da i na drugom primeru prikazanom na istoj slici, za tube  $(3, 3, 0, 0, (1, 0), (0, 5))$  i  $(8, 3)$ , prvi pik je manjeg intenziteta i na nepromenjenoj energiji, dok je drugi takođe podeljen na dva bliska. Oblasti između maksimuma su kod helikalnih tuba slabije izdvojene kao posledica povećanog broja stanja i većeg broja prelaza dozvoljenih selekcionim pravilima. To dovodi do (sistematskog) povećanja apsorptivnosti na ostalim frekvencijama.

Metod pridruživanja strukturalno sličnih JUNTA helikalnim tuba može biti is-

korišćen i za klasifikaciju helikalnih tuba u klase sa sličnim elektro-optičkim osobinama. Naime, u istom opsegu tubularnih radijusa postoji daleko više helikalnih nego običnih tuba (jer ima više slobodnih strukturalnih parametara).<sup>5</sup> To znači da mora postojati čitav skup helikalnih tuba koji za strukturalno najbližu imaju istu JUNTU (pa su stoga i međusobno strukturalno slične), koju možemo tada proglasiti za "rodonačelnika - generatora" klase.

Imajući u vidu sve što je rečeno u ovoj glavi, kratak sažetak rezultata je sledeći. Broj (gustina) elektronskih zona zavisi direktno od tubularnog dijametra  $d$ . Grupisanje zona je određeno generatorom klase. Zone su lokalno deformisane u zavisnosti od vrednosti parametara  $R/r$  i  $p/r$ . Konačno, fino podešavanje zona oko Fermijevog nivoa je obezbeđeno položajem defekata na tubi.

---

<sup>5</sup>Ilustracije radi, postoji svega 217 cilindričnih nanotuba dijametra manjih od 2 nm.

# Poglavlje 5

## Piezootpornost kod nanotuba

### 5.1 Piezootpornost i piezootporni senzori

Tendencija smanjenja mehaničnih i elektronskih uređaja ka nanometarskoj skali, nameće potrebu za izradom efikasnih senzora za merenje i kontrolu ponašanja odgovarajućih nanouređaja (tzv. nanosenzora deformacije-pomeranja). U makro domenu, primena senzora deformacije-pomeranja je veoma rasprostranjena, pre svega za detekciju oštećenja materijala i karakterizaciju struktura. Najčešće su u upotrebi metalni i dopirani silicijumski piezootpornici. Njihove dobre strane su velika osetljivost i mala cena, a osnovni nedostatak velika osetljivost na toplotne varijacije [76, 77]. Međutim, kao što je već naglašeno u uvodu, postojeće mikrosenzore je nemoguće skalirati na nanodimenzije, a da ne dođe do drastičnog smanjenja osnovnih karakteristika senzora: dinamičkog opsega (DR)<sup>1</sup> i rezolucije (Res). Pri tipičnim dimenzijama od  $10^3 \mu m^2$ , silicijumski piezootpornik ima dinamički opseg od oko 120 dB. Prilikom skaliranja fliker šum postaje dominantan i DR počinje da se skalira obrnuto srazmerno sa korenom zapremine senzora [7]. Navedeni efekat je dovoljan da ograniči dinamički opseg standardnih piezootpornika nanometarskih dimenzija na 60 dB.

Dinamički opseg piezootpornog senzora je definisan sledećim izrazom:

$$DR = \frac{\sigma_y V_s N_\varepsilon G_F}{\eta E \sigma_V}, \quad (5.1)$$

gde je  $E$  Jangov moduo elastičnosti,  $\sigma_y$  napon praga plastične deformacije,  $\eta$  i  $N_\varepsilon$  su koeficijenti definisani konfiguracijom samog uređaja,  $V_s$  je napon napajanja i  $G_F$  je

---

<sup>1</sup>Odnos maksimalne i minimalne vrednosti veličine merene senzorom.

”kalibracioni faktor”. Kalibracioni faktor je definisan kao količnik relativne promene električne otpornosti i deformacije koja do nje dovodi:

$$G_F = \frac{\Delta R}{R} \frac{1}{\varepsilon}.$$

Iz izraza za dinamički opseg jasno je da je veličina  $G_F$  od primarnog značaja za karakteristike senzora.

U cilju prevazilaženja prepreke nametnute skaliranjem 3D materijala, potrebno je razmotriti mogućnosti primene 2D materijala, čiji su tipični predstavnici nanomaterijali bazirani na grafenu. Među njima, posebnu pažnju su privukle grafitne nanotube i mogućnost da nova generacija piezootpornih (nano)senzora bude bazirana na kompozitnim filmovima od grafitnih nanotuba [76, 77, 78]. Naime, zahvaljujući izuzetnim elektronskim osobinama (zavisnost širine energetskog procepa od kiralnih indeksa i tipa deformacije, balistička provodnost) i velikom Jangovom modulu, koji kod jednoslojnih nanotuba iznosi oko 1 TPa [79], moguće je dobiti nanosenzore sa dinamičkim opsegom znatno preko 60 dB i veličinom ispod  $1 \mu m^2$  [7]. Dodatna prednost je, što je (u zavisnosti od razlike kiralnih indeksa po modulu 3) moguće izdvojiti tube kod kojih se širina procepa povećava i one kod kojih se smanjuje prilikom istezanja, pa je njihovom montažom na suprotnim krajevima Vitstonovog mosta senzora, moguće dobiti dodatno pojačan signal. Konkretno, glavni razlog je izuzetno veliki  $G_F$  faktor kod nanotuba, koji za razliku od dopiranog silicijuma kod kojeg su maksimalne vrednosti oko 200, dostižu i do 3000, za istezanja ispod 5%.

Izraz za  $G_F$  kod nanotuba je baziran na modelu toplotno aktiviranog transporta, koji je iskorišćen da poveže mereni otpor  $R$  sa promenom širine energetskog procepa kod nanotuba [42]:

$$R = R^c + \frac{1}{|t|^2} \frac{h}{8e^2} \left( 1 + \exp \left( \frac{E_{gap}^0 + \frac{dE_{gap}}{d\varepsilon} \varepsilon}{kT} \right) \right), \quad (5.2)$$

gde je  $R^c$  kontaktni otpor,  $|t|$  srednji transmisioni koeficijent,  $E_{gap}^0$  širina procepa nedeformisane tube,  $dE_{gap}/d\varepsilon$  stepen promene širine procepa po deformaciji,  $T$  je temperatura, a  $e$ ,  $h$ ,  $k$  su elementarno naelektrisanje, Plankova i Bolcmanova konstanta. Korišćenjem datog izraza, definicije kalibracioni faktora i uz pretpostavku

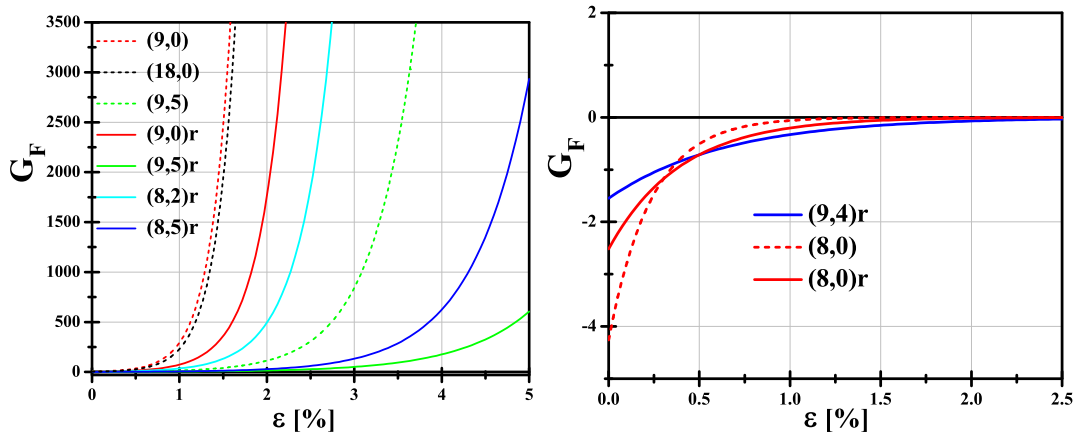
da je  $R^c \ll R$ , dobija se konačni izraz:

$$G_F = \frac{\frac{dE_{gap}}{d\varepsilon} \exp\left(\frac{E_{gap}^0 + \frac{dE_{gap}}{d\varepsilon} \varepsilon}{kT}\right)}{kT \left[ \exp\left(\frac{E_{gap}^0 + \frac{dE_{gap}}{d\varepsilon} \varepsilon_0}{kT}\right) + 1 \right]}. \quad (5.3)$$

Sa  $\varepsilon_0$  je označena početna deformacija setovana pre samog merenja (tzv. predeformacija).

## 5.2 Piezootpornost kod jednoslojnih grafitnih tuba

U slučaju podužne deformacije kod običnih nanotuba, stepen promene energetskegoprocepa sa deformacijom je obrnuto srazmerna kiralnom uglu tube, pa samim tim i izraženost piezootpornog efekta opada sa kiralnim uglom. To znači da cik-cak tube predstavljaju najbolje kandidate za izradu piezootpornih senzora za podužnu deformaciju. Kalibracioni faktor za nekoliko tuba različite kiralnosti prikazan je na slici 5.1. Prilikom izračunavanja  $G_F$  na osnovu izraza 5.3, izabrane su sledeće



Slika 5.1: Na slici levo su prikazani kalibracioni faktori za tube iz klase 1 i 0, a na slici desno iz klase -1. Pune linije se odnose na relaksirane deformisane konfiguracije, a isprekidane na nerelaksirane.

vrednosti parametara:  $T = 300$  K (sobna temperatura) i  $\varepsilon_0 = 0$ .

Ponašanje  $G_F$  je određeno pre svega vrednošću izvoda  $dE_{gap}/d\varepsilon$ : za negativne vrednosti (tube iz klase -1) dobija se negativna vrednost kalibracioni faktora (slika 5.1 desno), a za pozitivne, pozitivna (ista slika levo). Male varijacije izvoda dovode do

eksponencijalnih varijacija u  $G_F$  i to je jasno uočljivo na slici: za tubu (8, 5) je  $dE_{gap}/d\varepsilon = 0.04$  eV/%, a za tubu (8, 2)  $dE_{gap}/d\varepsilon = 0.068$  eV/%; kao posledicu tolike razlike imamo za red veličine veći  $G_F$  kod tube (8, 2). Maksimalne vrednosti su dobijene, naravno, za cikcak tube kod kojih, u relaksiranom slučaju, vrednost  $dE_{gap}/d\varepsilon$  dostiže 0.09 eV/%, što rezultira izuzetno velikim  $G_F$  faktorom od 3000 pri deformaciji od 2.2 %.

Uticao širine energetskog procepa u nedeformisanom stanju,  $E_{gap}^0$ , je daleko manji: na sobnoj temperaturi, za vrednosti  $E_{gap}^0 > 0.1$  eV potpuno je zanemarljiv. Za vrednosti manje od 0.1 eV, uticaj je vidljiv, ali je i dalje jako mali. To se vidi na slici 5.1 levo, na primeru tuba (9, 0) sa  $E_{gap}^0 = 0.096$  eV i (18, 0) sa  $E_{gap}^0 = 0.03$  eV. Dakle, uticaj širine energetskog procepa na  $G_F$  na sobnoj temperaturi <sup>2</sup> je za tube sa primarnim procepom potpuno zanemarljiv, a za tube sa sekundarnim procepom jako mali i dovodi do blagog povećanja  $G_F$  sa smanjenjem dijametra <sup>3</sup>.

Posebno je važno napomenuti da uticaj deformacionog sprežanja (relaksacionih efekata), koji do sada nije razmatran u literaturi, dovodi do znatnog smanjenja kalibracioni faktora. Kod nanotuba sa najvećim stepenom promene po deformaciji  $dE_{gap}/d\varepsilon$ , uticaj deformacionog sprežanja dovodi do smanjenja iste veličine do 50 %, što redukuje  $G_F$  za čitav red veličine. Ali i pored toga, rezultujući  $G_F$  nanotuba je i dalje daleko iznad konvencionalnih silicijumskih uređaja.

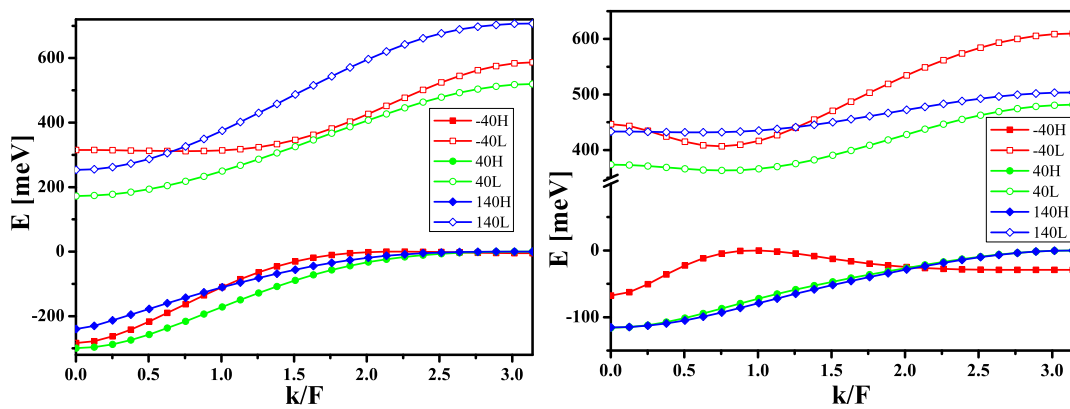
### 5.3 Piezootpornost kod jednoslojnih helikalnih tuba

Kada su u pitanju elektronske osobine, osnovna razlika između grafitnih i helikalnih jednoslojnih nanotuba, sastoji se u pojavi novih tipova energetskog procepa kod helikalnih tuba. Novi tipovi su poluprovodnik sa indirektnim procepom i metal sa semimetalnom podkategorijom. Kvalitativno, elektronske zone oko Fermijevog nivoa ne moraju biti simetrične ni u najjednostavnijem modelu, a veći broj parametara potrebnih za specifikaciju helikalnih tuba, omogućava veću osetljivost, tj. fino podešavanje oblika i položaja zona oko Fermijevog nivoa. Imajući to u vidu, nije neočekivan različit uticaj podužnih deformacija na elektronske osobine. Najsažetije, razlika se sastoji u tome što podužne (kao i ostale homogene) deformacije kod JUNTa dovode do "homogenih", a isti tip deformacije kod HUNTa, dovodi

<sup>2</sup>Na nižim temperaturama je još manji, a na višim nešto veći.

<sup>3</sup>Jer kod tuba sa sekundarnim procepom, širina procepa opada sa kvadratom dijametra.

do "nehomogenih" deformacija elektronskih zona oko Fermijevog nivoa. Pod homogenim deformacijama zona podrazumevamo da položaji minimuma i maksimuma pojedinih elektronskih zona u Brillouenovoj zoni <sup>4</sup> ostaju fiksirani prilikom deformacije, a da se jedino menjaju njihove energije. Nelokalnost deformacije elektronskih zona na primeru dve poluprovodne HUNTe je ilustrovana na slici 5.2. Nehomogenost deformacije zona potiče od lokalne nehomogenosti podužne deformacije kod HUNTa: promena dužina veza duž unutrašnjeg i duž spoljašnjeg ekvatora nije ista (slika 4.3). Posledica je da HUNTe na osnovu elektronskog ponašanja pri deformacijama, ne možemo podeliti na mali broj jednostavno definisanih klasa kao JUNTe.



Slika 5.2: Na levoj strani su prikazane zone tube  $(1, 2, 0, 2, (1, 0), (0, 5))$ , a za desnoj  $(1, 2, 2, 0, (1, 0), (0, 8))$ . Slovom H su označeni HOMO zone, a slovom L - LUMO. Brojevi u legendi pokazuju deformaciju.

Kao što je već pomenuto u prethodnoj glavi, kod metalnih i kvazimetalnih HUNTa, nije moguće dovesti do otvaranja/širenja procepa bez primene velike deformacije. U slučaju kada je moguće dovesti do otvaranja procepa, ponašanje procepa u zavisnosti od primenjene deformacije može biti veoma složeno. Ponašanje nekoliko metalnih i kvazimetalnih tuba je prikazano u tabeli 5.1.

Ponašanje poluprovodnih tuba pri podužnoj deformaciji je regularnije, tako da istežanje uvek dovodi do promene širine procepa. Međutim, zavisnost promene širine procepa od deformacije je određena parametrima tube. Nekoliko osnovnih tipova je prikazano na slici 5.3. Sa slika je jasno da postoje HUNTe kod kojih dolazi

<sup>4</sup>Pod uslovom da Brillouenovu zonu merimo u relativnim jedinicama  $k/F$ , gde je  $F$  period frakcione translacije.

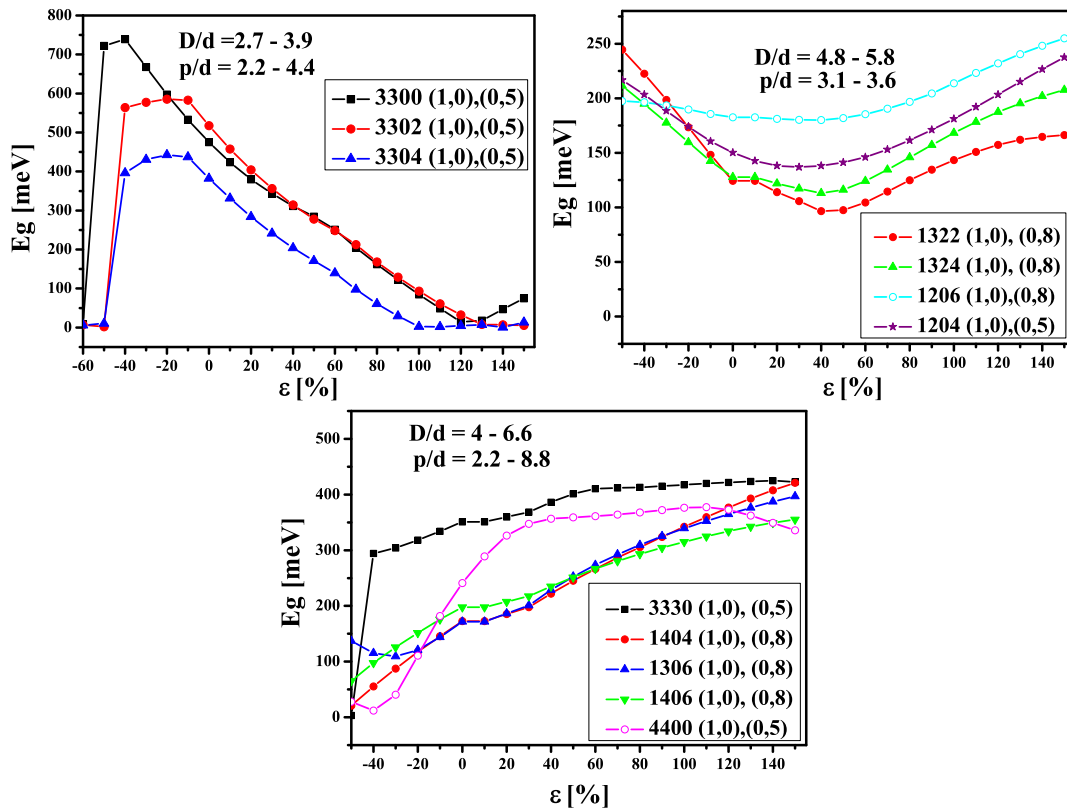


Tabela 5.1: Oznaka helikalne tube, spoljašnji helikalni dijametar  $D$  [Å], tubularni dijametar  $d$  [Å], korak heliksa  $p$  [Å], tip procepa, širina procepa  $E_{gap}^0$  [meV], uticaj deformacije  $\varepsilon$  na promenu procepa.

oznaka tube	$D$ [Å]	$d$ [Å]	$p$ [Å]	tip	$E_{gap}^0$ [meV]	uticaj deformacije
(1, 2, 2, 4, ((1, 0), (0, 8)))	35.4	8.4	13.2	M	0	procep se otvara pri $\varepsilon = 50$ %
(3, 1, 1, 4, ((1, 1), (0, 5)))	30.2	10.4	14.1	M	0	procep se otvara pri $\varepsilon = 110$ %
(1, 2, 0, 16, ((1, 0), (0, 5)))	170.6	15.2	21.9	M	0	procep se ne otvara ni pri $\varepsilon_{max} = 150$ %
(3, 3, 0, 12, ((1, 0), (0, 5)))	76.9	15.2	14.3	M	0	procep se otvara pri $\varepsilon = 100$ %
(5, 5, 0, 2, ((1, 0), (0, 2)))	43.1	11.5	18.5	QM	30	procep se najpre smanjuje, zatim povećava, pa ponovo smanjuje
(5, 5, 0, 4, ((1, 0), (0, 5)))	48.1	12.8	17.4	QM	20	procep se najpre zatvara, zatim otvara i povećava, pa ponovo smanjuje

do povećanja procepa sa porastom deformacije, do sužavanja procepa, kao i veliki broj tuba kod kojih se procep najpre sužava, pa zatim širi i obratno. Zavisnost tipa ponašanja od parametara HUNTe je znatno složenija, i ne postoji jednostavno pravilo kao kod JUNTa. Za sada možemo da iznesemo statističku hipotezu da je u većini slučajeva monotonost funkcije širine procepa od deformacije  $E_{gap}(\varepsilon)$  primarno zavisi od veličine parametara  $D/d$  i  $p/d$ . U oblasti malih vrednosti parametara ( $D/d, p/d < 4$ ), širina procepa raste sa povećanjem deformacije; u oblasti velikih vrednosti parametara ( $D/d, p/d > 6$ ) širina procepa se smanjuje, dok u intermedijarnoj oblasti ( $4 < D/d, p/d < 6$ ) širina procepa najpre opada pa raste ili obratno. Stepennost promena širine procepa sa porastom deformacije  $dE_{gap}/d\varepsilon$  (reda veličine 0.001 eV/%) je znatno manji nego kod JUNTa malih kiralnih uglova (reda veličine 0.01 eV/%), kao i tipična širina procepa, koja kod HUNTa iznosi 0.1 – 0.5 eV, dok je kod poluprovodnih JUNTa 0.6 – 1.2 eV.

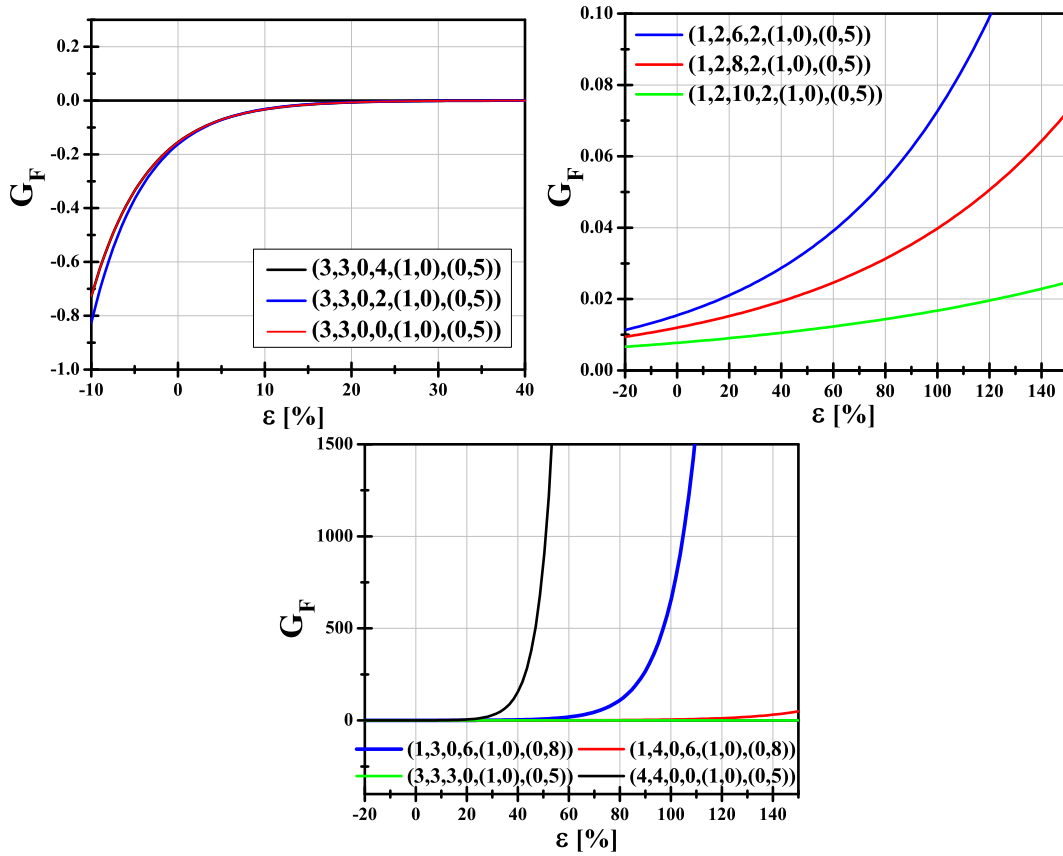
Za poluprovodne tube prikazane na slici 5.3, izračunati su i kalibracioni faktori i prikazani su na slici 5.4. Za tube kod kojih širina procepa opada sa porastom deformacije (klasa  $D/d, p/d < 4$ ) imaju negativan  $G_F$  i po intenzitetu je manji od JUNTa sa sličnim ponašanjem:  $G_F$  kod HUNTa za deformaciju od -10 % odgovara  $G_F$  kod JUNTa za deformaciju od 1 %. HUNTe iz intermedijarne klase imaju jako male vrednosti kalibracionog faktora: i za maksimalna istezanja od 150 % samo jedan dostiže vrednost od 0.1 i ne mogu dati karakteristike uporedive sa tubama iz prethodne klase. Ali u klasi  $D/d, p/d > 6$  postoje tube koje su potpuno uporedivih karakteristika sa običnim nanotubama. Na primer tube sa oznakama (4, 4, 0, 0, (1, 0), (0, 5)) i (1, 3, 0, 6(1, 0), (0, 8)) pri istezanju od 50 % odnosno, 100 % dostižu vrednost kalibracionog faktora od 1500. Slične karakteristike ima i tuba



Slika 5.3: Na slikama je prikazana promena energetskeg procepa kod poluprovodnih HUNTA selektovanih prema veličini parametara  $D/d$  i  $p/d$ .

$(1, 4, 0, 4, (1, 0), (0, 8))$  prikazana na slici 5.4, pod uslovima koji su objašnjeni u narednom pasusu.

Da bi stvorili mogućnost otvaranja/zatvaranja procepa podužnom deformacijom, a HUNTe sa metalnim tipom elektronskih zona se ponašaju neregularno, moguće je iskoristiti poluprovodne tube i na njih primeniti prednapon, tj. samom postavkom (konstrukcijom) omogućiti da tuba u početnom trenutku već bude dovoljno deformisana da joj procep bude zatvoren. Naknadne deformacije dovode do otvaranja procepa i konačan efekat je isti kao da smo upotrbili nedeformisanu metalnu tubu. Takođe, moguće je iskoristiti neke od metalnih tuba kod kojih pri deformacijama manjim od 50 % dolazi do otvaranja procepa i na njih primeniti prednapon. Dva primera HUNTA kod kojih je iskorišćen prednapon, i zatim izračunat kalibracioni faktor, su prikazana na slici 5.5.



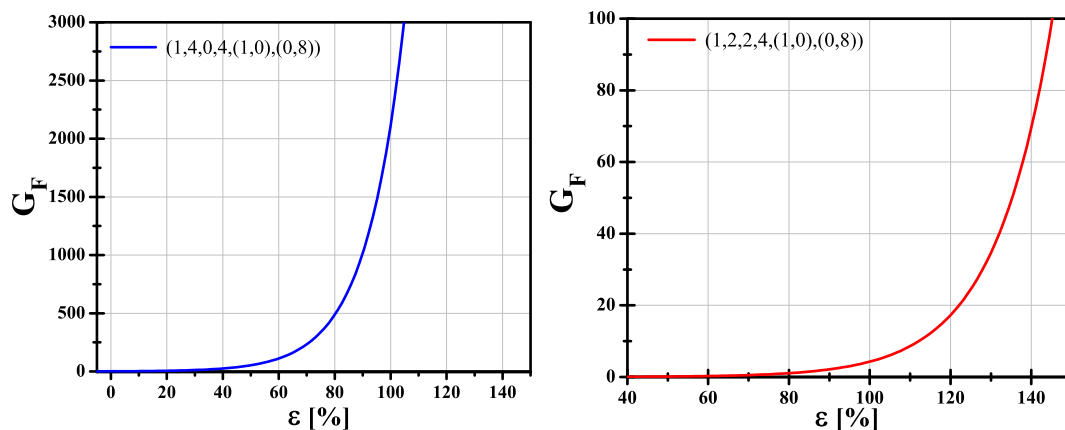
Slika 5.4: Na slikama je prikazana kalibracioni faktor za poluprovodne HUNTe prikazane na slici 5.3.

### 5.3.1 Poređenje piezootpornih osobina JUNTa i HUNTa

Jasno je da zbog veće vrednosti  $dE_{gap}/d\varepsilon$  kod JUNTa dovode do većih vrednosti za kalibracioni faktor, nego kod HUNTa. Međutim, postoji čitav niz prednosti zbog kojih treba uzeti helikalne tube u razmatranje pri projektovanju piezootpornih senzora.

- Prvo, dinamički opseg je direktno srazmeran kalibracionom faktoru, ali je i obrnuto srazmeran Jangovom modulu (definicioni izraz 5.1). Na osnovu toga i činjenice da zbog superelastičnih osobina HUNTa<sup>5</sup> imaju za dva reda veličine manji Jangov moduo od HUNTa [74], HUNTe sa kalibracionim faktorom manjim za dva reda veličine, će imati jednak dinamički opseg.

<sup>5</sup>Pri istezanju od 100 % promena srednje dužine veze je svaga 0.4 %.



Slika 5.5: Na slici levo je prikazan  $G_F$  za tubu (1,4,0,4,(1,0),(0,8)) sa pre-deformacijom  $\varepsilon_0 = -40\%$ . Na slici desno je prikazan  $G_F$  za metalnu tubu (1,2,2,4,(1,0),(0,8)) kod koje se procep otvara pri  $\varepsilon_0 = 40\%$ , što je vrednost uzeta za pre-deformaciju.

- Druga posledica superelastičnosti je da je moguće postići daleko veća istežanja, tj. amplitude pomeranja eventualnog uređaja su takođe za dva reda veličine veće nego kod JUNTa.
- Treće, uticaj deformacionog sprežanja kod HUNTa, izuzev za tube sa jako malim odnosom helikalnog i tubularnog dijametra, je zanemarljiv za sve deformacije manje od 100 %.
- Četvrto, zbog izuzetno velike raznovrsnosti HUNTa (u našem modelu opisane sa sedam parametara), postoji veća verovatnoća da se pronađe nanotuba sa odgovarajućim geometrijskim parametrima i ponaša se na potreban način.

Ono što je zajedničko za obe vrste nanotuba je da njihove karakteristike značajno prevazilaze karakteristike 3D materijala (metala i dopiranih poluprovodnika) koji se koriste u postojećim MEMS senzorima. Takođe, u zavisnosti od traženih karakteristika uređaja (osetljivost, merni opseg - amplituda, fleksibilnost), JUNTe i HUNTe mogu biti komplementarno iskorišćene.

# Zaključak

U ovoj tezi su opisane elektronske i optičke osobine homogeno deformisanih jednoslojnih grafitnih i helikalnih nanotuba. Razmatranjem helikalnih nanotube kao nehomogeno deformisanih grafitnih tuba sa defektima, sprovedena je celovita analiza uticaja deformacija i defekata na elektronske i optičke osobine jednoslojnih ugljeničnih nanotuba.

U prvom delu analiziran je uticaj homogenih deformacija na elektro-optičke osobine SWCNT. U tu svrhu razvijena je simetrijski adaptirana procedura relaksacije zasnovana na primeni Abud-Sartorijeve teoreme. Na taj način je omogućeno da kontinualni parametri grupe simetrije zajedno sa parametrima nezavisnim od grupe (koordinatama početnog atoma) budu tretirani istovremeno kao relaksacioni i parametri homogenih deformacija tube. Primenom ukupne grupe simetrije, relaksacija je primenjena na tubu beskonačne dužine, a broj nezavisnih parametara relaksacije je minimiziran. Pritom je omogućen direktan i efikasan naknadni proračun elektronskih energija i stanja deformisanih konfiguracija. Nakon izmene jednog od relaksaciono-deformacionih parametara, optimalne deformisane konfiguracije su određene molekularnom-dinamičkom procedurom - minimiziranjem Brenner-Tersoffjevog potencijala po ostalim parametrima. Dobijeni rezultati pokazuju visok stepen sprezanja deformacija kod SWCNT kao i njihovu kompleksnu zavisnost od kiralnih indeksa. Intenzitet sprezanja nalaže da se uzimaju u obzir prilikom teorijskih i eksperimentalnih proučavanja osobina deformisanih tuba, a složena zavisnost od kiralnih indeksa ne dozvoljava da sprezanja budu opisana jednostavnim pravilom, pa čak ni da budu fitovane funkcijom prihvatljive složenosti. Usled toga, opisano je ponašanje deformacionih parametara pri svakoj konkretnoj (homogenoj) deformaciji.

Dobijeni rezultati nisu u potpunosti novi, ali je po prvi put data sistematska analiza svih homogenih deformacija i to na beskonačnim sistemima. Utvrđeno je da se

prilikom uvrtnja armchair tube aksijalno kontrahuju, a zigzag istežu. Ostale tube se ponašaju u zavisnosti od kiralnog ugla: tube malog kiralnog ugla se istežu, velikog kontrahuju, dok se one sa vrednostima oko  $12^\circ - 15^\circ$  pri uvrtnju nalevo (suprotno od smeru kazaljki na satu) skraćuju, a nadesno istežu. Uvrtnje takođe dovodi i do komplementarne promene radijusa tube: armchair se sužavaju, a zigzag proširuju. Prilikom podužnog istezanja, kod akiralnih tuba, ne dolazi do torzije, kao što se, iz simetrijskih razloga i očekuje. Kod kiralnih tuba dolazi do uvrtnja u smeru kazaljki na satu, izuzev za mala podužna sabijanja (do 1%) kada dolazi do malog uvrtnja u suprotnom smeru. Podužna deformacija dovodi i do Poasonovog efekta u podužnom pravcu, pri čemu nelinearnost samog efekta raste sa porastom kiralnog ugla. Pored standardnih, homogene deformacije dovode i do efekata "dimerizacije". Uticaj torzije na ugaonu dimerizaciju opada, a na podužnu raste sa porastom kiralnog ugla. Kod istezanja efekat je obratan: uticaj na ugaonu dimerizaciju raste, a na podužnu opada sa kiralnim uglom.

Proračun elektronskih stanja i energija deformisanih konfiguracija sproveden je u okviru funkcionala gustina prilagođenog za aproksimaciju jake veze, korišćenjem POLSym programa u okviru  $sp^3$  modela sa međuatomskom interakcijom do četvrtog nivoa suseda. Dobijeni rezultati se kvalitativno slažu sa postojećim u literaturi. Potvrđeno je da promena elektronskog procepa zavisi od tipa deformacije, kiralnosti i dijametra. U zavisnosti od razlike kiralnih indeksa po modulu 3, pozitivne deformacije dovode do: otvaranja procepa kod klase 1, zatvaranja kod klase -1, dok kod klase 0 (provodne tube) deformacije oba znaka dovode do otvaranja procepa. Analizom VHS-a, utvrđeno je da promene energije pikova nisu ekvidistantne, kao i da to nije posledica deformacionih sprežanja. Postoji i asimetričnost u promenama DOS-a u odnosu na znak deformacije. Promena pikova u DOS-u direktno utiče i na maksimume u optičkoj provodnosti, tako da je pri deformacijama iz opsega ( $-5^\circ, 5^\circ$ ) za torziju, i ( $-5\%, 5\%$ ) za aksijalnu deformaciju, moguće postići apsorpciju u većem delu optičkog spektra. Uticaj deformacionog sprežanja dovodi do smanjenja brzine promene energije VHS-a i procepa od intenziteta deformacije, kod nekih tuba i za 50%. Deformaciono sprežanje takođe dovodi i do promene širine procepa kod zigzag tuba prilikom uvrtnja. Detaljnim razmatranjem uticaja indukovanih deformacija, zaključeno je da je od svih indukovanih deformacija, za promenu energija elektronskih stanja relevantna indukovana podužna dimerizacija, tj. promena  $z_0$  koordinate početnog atoma. Uticaj sprežanja smanjuje oblast mogućih položaja optičkih ap-

sorpcionih maksimuma, ali kod armchair tuba, prilikom torzije, i dalje je moguće postići apsorpciju na proizvoljnoj optičkoj frekvenciji.

Na taj način je pokazano, da je i u okviru realističnijeg modela, elektromehanički efekat kod grafitnih nanotuba, dovoljno izražen tako da je dovoljno malim deformacijama moguće postići dovoljno jak efekat za primene u izradi senzora za nano-elektromehaničke uređaje.

U drugom delu rada sprovedena je analiza elektronskih i optičkih osobina helikalnih nanotuba. Razmatrane su dva tipa konfiguracija tuba sa atomima na helikalnoj tubularnoj površi. U jednostavnijem modelu, helikalna tuba je dobijena prostim navlačenjem cilindrične tube na heliks, tj. prostim interpretiranjem cilindričnih koordinata obične tube, kao helikalnih koordinata za unapred definisani heliks. Tako je dobijeni model nije mehanički stabilan. Stabilan model je dobijen primenom modifikovanog modela topoloških koordinata, koji sadrži petougane i sedmougane disklinacije. U tom modelu je konfiguracija tube potpuno definisana atomskim grafom susedstva. Rešavanjem svojstvenog problema matrice susedstva grafa i izborom pogodnih (bilobalnih) svojstvenih vektora, dobija se početna konfiguracija tube. Naknadnom molekularno-dinamičkom i DFTB relaksacijom, dobija se do konačna optimalna konfiguracija. Variranjem parametara grafa, dobijene su tube raznovrsnih geometrijskih i mikroskopskih parametara, koji su omogućili iscrpnu analizu njihovog uticaja na elektronska i optička svojstva tube.

Proračunom elektronskih stanja i energija, u okviru DFTB aproksimacije, tuba dobijenih u prostom konfiguracionom modelu, ustanovljeno je da efekat krivine, tj. navlačenja obične tube na heliks ima dvojak efekat na elektronske osobine. Najpre, dolazi do narušenja simetrije, koja zatim dovodi do cepanja pojedinih elektronskih zona usled ukidanja degeneracije. Drugi, geometrijski efekat zavisi od lokalne, nehomogene deformacije izazvane geometrijom helikalne tubularne površi: na unutrašnjem rubu (ekvatoru) dolazi do skraćivanja međuatomskih veza, a na spoljašnjem rubu do produženja. Step en tako izazvane deformacije zavisi od količnika helikalnog radijusa sa tubularnim radijusom ( $R/r$ ) i koraka heliksa sa tubularnim radijusom ( $p/r$ ). Uzimanjem u obzir samo konfiguracija kod kojih ne dolazi do nefizički velikih istezanja ili sabijanja (preko 30 %), zaključak je da se efekat krivine sastoji u nehomogenoj promeni energija unutar elektronske zone (promenom njenog oblika) koja ipak ne odstupa značajno od zona SWCNT od koje je dobijena helikalna tuba.

Analizom elektronskih energija tuba dobijenih u modelom sa disklinacijama,

utvrđeno je da postoji pet tipova elektronskih zonskih struktura: poluprovodne sa direktnim i indirektnim procepom, kvazi-metalne, semimetalne i metalne, što je saglasnosti sa jednim do sada publikovanim rezultatima Akagija i grupe. Semimetalne, za razliku od metalnih, imaju skok u gustini stanja na Fermijevom nivou. Pojava indirektnog procepa je posledica pojave asimetrije zona oko Fermijevog nivoa i objašnjena u jednostavnom modelu kao posledica nehomogenih lokalnih deformacija. Tube sa semimetalnim karakterom se ne dobijaju u prostom modelu. Variranjem položaja disklinacija u odnosu na spoljašnji i unutrašnji rub tube, utvrđeno je da se semimetalne zone javljaju u slučaju kada su petougaoone disklinacije dovoljno odmaknute od spoljašnjeg (ruba), a sedmougaoone dodiruju unutrašnji ekvator. Analizom atomskih orbitalnih koeficijenata svojstvenih elektronskih stanja zaključeno je da kod stanja sa maksimalnom energijom u zoni, dominantan doprinos daju orbitale atoma sa unutrašnjeg ruba, a kod stanja sa minimalnom energijom, orbitale sa spoljašnjeg ruba. Povećanje energije unutar zone izazvana je promenom vrednosti integrala prepoкрivanja koplanarnih  $p^\perp$  orbitala u zavisnosti od međiorbitalnog ugla inklinacije. Veća krivina oko unutrašnjeg ekvatora dovodi do većeg ugla inklinacije i veće vrednosti integrala, a manja krivina na spoljašnjem rubu do manjeg ugla i manje vrednosti integrala prepoкрivanja. S'obzirom da kod petougaoonih disklinacija dolazi do skraćivanja međuatomskih rastojanja, a kod sedmougaoonih do produžavanja, položaj disklinacija na tubi omogućava fino podešavanje nagiba i položaja valentne i provodne zone; istovremeno tangiranje Fermijevog nivoa dovodi do semimetalnih karakteristika date konfiguracije. Analiziran je i uticaj istežanja na promenu el.-opt. osobina. Ustanovljena je stabilnost (kvazi, semi)metalnih svojstava kao i nestabilnost poluprovodnih, kod kojih dolazi do zatvaranja procepa. Sa druge strane, na optičkim frekvencijama važi obratno, istežanje dovodi do značajnih promena u optičkoj provodnosti samo kod tuba metalnih tipova. Konačno, definisan je i pojam strukturalne bliskosti običnih i helikalnih tuba i pokazano da postoji očigledna sličnost u elektronskom DOS-u i optičkim osobinama.

Konačno, u petoj glavi su analizirane i JUNT i HUNT sa stanovišta potencijalne primene nanotuba kao piezootpornih senzora. U tu svrhu su izračunati kalibracioni faktori nanotuba iz različitih klasa i različitog ponašanja prilikom podužne deformacije. Pokazan je znatan uticaj deformacionih sprežanja na kalibracioni faktor kod standardnih nanotuba. Pokazana je velika raznovrsnost tipova ponašanja kod HUNT kao i da među njima postoji znatan broj kandidata za izradu piezo senzora



velikog dinamičkog opsega. Izvršeno je poređenje karakteristika JUNT i HUNT i u zaključku navedene njihove uzajamne prednosti i nedostaci.

Velika raznovrsnost konfiguracija koja dovodi do raznovrsnosti fizičkih osobina, kao i mogućnost manipulisanja, čini helikalne tube izazovnim predmetom proučavanja kako sa teorijskog, tako i sa primenjenog - praktičnog stanovišta. Uticaj geometrijskih parametara i mehaničkih perturbacija, analiziranih u ovoj tezi, predstavljaju samo prvi korak i otvara prostor za dodatna istraživanja termodinamičkih i elektrodinamičkih osobina.

# Bibliografija

- [1] H.W. Kroto, J. R.Heath, S. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985). (document)
- [2] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991) (document)
- [3] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes, *Nature* **360**, 444 (1992). (document)
- [4] A. L. Mackay, and H. Terrones, *Nature*, **352**, 762 (1991). (document), 3.1
- [5] M. Dressel and G. Grüner *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter* (Cambridge University Press, 2002). (document)
- [6] M. Mionić, D. T. L. Alexander, L. Forró, and A. Magrez, *Phys. Status Solidi B* **245**, 1915 (2008). (document), 3.1
- [7] M. A. Cullinan, R. M. Panas, C. M. DiBiasio, and M. L. Culpepper, *Sensors and Actuators A: Physical*, **187**, 162 (2012). (document), 2.1, 5.1, 5.1
- [8] X-L. Wang, S. X. Dou, C. Zhang, *NPG Asia Mater.* **2**(1), 31 (2010). (document), 4.1
- [9] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009). (document), 4.1
- [10] X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, and A. A. Lucas, *Europhys. Lett.* **27**, (1994) 141.; (1992) 1933. (document), 3.1
- [11] B. I. Dunlap, *Phys Rev B* **46**, (1992) 1933. (document), 3.1

- [12] S. Itoh, S. Ihara, J. Kitakami, Phys Rev B **47**, (1993) 1703; Phys Rev B **48**,(1993) 5643.; 8323. (document)
- [13] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concept and Physical Properties* (Wiley-VCH, Berlin, 2004). 1, 2, 2.1, 4, 4.1.3, 4.2.2
- [14] A. Jorio, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, eds., *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*(Springer, Berlin, 2008). 1, 2, 2.1, 4
- [15] N. Lazić, T. Vuković, G. Volonakis, I. Milošević, S. Logothetidis, and M. Damnjanović, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 485302 (2012). 1, 1.4.2
- [16] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (Pergamon Press, 1970). 1.1
- [17] T. Cohen-Karni, L. Segev, O. Srur-Lavi, S. R. Cohen, and E. Joselevich, Nature Nanotechnology **1**, 36 (2006).
- [18] S. B. Cronin, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. S. Dresselhaus, and M. Tinkham, Phys. Rev. B **72**, 035425 (2005).
- [19] Y. N. Gartstein, A. A. Zakhidov, and R. H. Baughman, Phys. Rev. B **68**, 115415 (2003). 1.3
- [20] H. Liang and M. Upmanyu, Phys. Rev. Lett. **96**, 165501 (2006). 1.3, 1.4.1, 1.4.2
- [21] J. Geng and T. Chang, Phys. Rev. B **74**, 245428 (2006). 1.3, 1.4.1, 1.4.2
- [22] W. Mu, M. Li, W. Wang, and Z.-C. Ou-Yang, New J. Phys. **11** 113049 (2009). 1.3
- [23] H.W. Zhang, L. Wang, J.B. Wang, Z.Q. Zhang, and Y.G. Zheng, Phys. Lett. A **372**, 3488 (2008). 1.3, 1.4.2
- [24] R. Zhao and C. Luo, Appl. Phys. Lett. **99**, 231904 (2011). 1.3, 1.4.1, 1.4.1
- [25] M. Abud and G. Sartori, Ann. Phys. **150**, 307 (1983). 1.3
- [26] M. Damnjanović and I. Milošević, *Line Groups in Physics: Theory and Applications to Nanotubes and Polymers*, (Springer, Berlin, 2010). 1, 1.2, 3.2.2

- [27] M. Damnjanović, I. Milošević, T. Vuković, and R. Sredanović, *Phys. Rev. B* **60**, 2728 (1999).
- [28] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 783 (2002). 1.3, 3.3
- [29] L. Blakslee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Stence, and T. Wen, *J. Appl. Phys.* **41**, 3373 (1970). 1.4.2
- [30] V. N. Popov and V. E. Van Doren, and M. Balkanski, *Phys. Rev. B* **61**, 3078 (2000). 1.4.2
- [31] H. M. Lawler, J. W. Mintmire, and C. T. White, *Phys. Rev. B* **74**, 125415 (2006). 1.4.2
- [32] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, and P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **59**, 12678 (1999). 1.4.2
- [33] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502 (1998). 1.4.2
- [34] P. Tangney, R. B. Capaz, C. D. Spataru, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nano Lett.* **5**, 2268 (2005). 1.4.3, 1.11
- [35] P. E. Lammert, P. Zhang, and V. H. Crespi, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2453 (2000). 1.4.3
- [36] M. P. Anantram and F. Léonard, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 507 (2006).
- [37] A. R. Hall, S. Paulson, T. Cui, J. P. Lu, L.-C. Qin, and S. Washburn, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 116501 (2012). 2.2.2
- [38] R. Heyd, A. charlier, and E. McRae, *Phys. Rev. B* **55**, 6820 (1997). 2
- [39] L. Yang, M. P. Anantram, J. Han, and J. P. Lu, *Phys. Rev. B* **60**, 13874 (1999). 2
- [40] L. Yang, J. Han, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 154 (2000). 2, 2.1, 2.1
- [41] J. Cao, Q. Wang, and H. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 157601 (2003). 2

- [42] E. D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, J-Y Park, M. Brink, and P L. McEuen, Phys. Rev. Lett. **90**, 156401 (2003). 2, 2.1, 2.1, 5.1
- [43] T. Cohen-Karni, L. Segev, O. Srur-Lavi, S. R. Cohen, and E. Joselevich, Nature Nanotechnol. **1**, 36 (2006). 2, 2.1, 2.1
- [44] K. S. Nagapriya, S. Berber, T. Cohen-Karni, L. Segev, O. Srur-Lavi, D. Tomaneck, and E. Joselevich, Phys. Rev. B **78**, 165417 (2008). 2
- [45] A. R. Hall, M. R. Falvo, R. Superfine, and S. Washburn, Nature Nanotechnol. **2**, 413 (2007). 2
- [46] H. Jiang, G. Wu, X. Yang, and J. Dong, Phys. Rev. B **70**, 125404 (2004). 2, 2.1
- [47] H. Fang, R.-Z. Wang, M. Yanb, S-Y. Chen, and B. Wang, Phys. Lett. A **375**, 1200 (2011). 2
- [48] Y. Zhang, and M. Han, Physica E **43**, 1774 (2011). 2
- [49] D. Porezag, Th. Fraunheim, Th. Kohler, G. Seifert, and R. Kaschner, Phys. Rev. B **51**, (1995) 12947 . 2.2, 4.1.1
- [50] M. Damnjanović, I. Milošević, E. Dobardžić, T. Vuković, and B. Nikolić, in: *Applied Physics of Nanotubes: Fundamentals of Theory, Optics and Transport Devices*, edited by S. V. Rotkin and S. Subramoney (Springer-Verlag, Berlin, 2005). 2.2, 4.1.1
- [51] S. Itoh, S. Ihara, J. Kitakami, Phys Rev B **47**, (1993) 1703. 3.1
- [52] S. Itoh, S. Ihara, J. Kitakami, Phys Rev B **48**, (1993) 5643.; 8323. 3.1
- [53] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J. B. Nagy, Science **265**, (1994) 635. 3.1
- [54] D. Fejes and K. Hernadi, Materials **3**, (2010) 2618. 3.1, 3.3
- [55] E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, L. Thien-Nga, Cs. Mikó, R. Gaál, L. Forró, Chem. Phys. Lett. **378**, 9 (2003). 3.1
- [56] S. Motojima, S. Hoshiya, Y. Hishikawa, Carbon **41**, 2658 (2003). 3.1, 4.2.2

- [57] K. T. Lau, M. Lu, D. Hui, Composites: Part B **37**, 437 (2006). 3.1
- [58] J. Liu, H. Dai, J. H. Hafner, D. T. Colbert, R. E. Samlley, S. J. Tans, and C. Dekker, Nature (London) **385**, 780 (1997). 3.2.2
- [59] C. Feng, K.M. Liew, Carbon **47**, 1664 (2009). 3.2.2
- [60] I. Milošević, Z. P. Popović, S. Dmitrović, and M. Damnjanović, Phys. Status Solidi B **248**, 2585 (2011). 3.2.2
- [61] L. Giomi and M.J. Bowick, Eur. Phys. J. E **27**, 275 (2008). 3.2.3
- [62] I. Milošević, Z. P. Popović, and M. Damnjanović, Phys. Status Solidi B **249**, 2442 (2012). 3.2.3, 3.3
- [63] L. Z. Liu, H. L. Gao, J. J. Zhao, and J. P. Lu, Nanoscale Res. Lett. **5**, 478 (2010). 3.2.3, 4.2
- [64] D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, J. Chem. Phys. **96**, 7603 (1992). 3.3
- [65] A. J. Stone, Inorg. Chem. **20**, 563 (1981). 3.3
- [66] L. Lovász, A. Schrijver, Annales de l'Institute Fourier (Grenoble) **49**, 1017 (1999). 3.3
- [67] I. László, A. Rassat, P. W. Fowler, A. Graovac, Chem. Phys. Lett. **342**, 369 (2001). 3.3
- [68] I. László and A. Rassat, J. Chem. Inf. Comput. Sci. **43**, (2003), 519-524. 3.3
- [69] Akagi, R. Tamura, M. Tsukada, S. Ihara, and S. Itoh, Phys.Rev. Lett. **74**, (1995) 2307. 4.1, 4.1.1
- [70] Akagi, R. Tamura, M. Tsukada, S. Ihara, and S. Itoh, Phys.Rev. B **53**, (1995) 2114. 4.1
- [71] Ph. Lambin, G. I. Márk and L. P. Biró, Phys.Rev. B **67**, (2003) 205413. 4.1
- [72] Manfredo P. do Carmo, *Differential Geometry of Curves and Surfaces*, (Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1976). 4.1.3

- [73] X. Chen, S. Zhang, D. A. Dikin, W. Ding, R. S. Ruoff, L. Pan, Y. Nakayama, Nano Lett., **3**, 9, (2003) 1299-1304. 4.2, 4, 4.9
- [74] J. Wang , T. Kemper , T. Liang , S. B. Sinnott, Carbon **50** (2012) 968976. 4.2, 4.2.2, 5.3.1
- [75] K. Mizunoa, J. Ishiib, H. Kishidac, Y. Hayamizua, S. Yasudaa, D. N. Futabaa, M. Yumuraa, K. Hataa, PNAS **106**, 15, (2009) 60446047. 4.2.2
- [76] M. A. Cullinan and M. L. Culpepper, Phys.Rev. B **82**, (2010) 115428. 5.1, 5.1
- [77] W. Obitayo and T. Liu, Journal of Sensors **2012**, (2012) 652438. 5.1, 5.1
- [78] C. Wagner, J. Schuster, and T. Gessner, Phys. Status Solidi B **249**, 2450 (2012). 5.1
- [79] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, Phys.Rev. Lett. **76**, (1996) 2511. 5.1

## BIOGRAFIJA

Saša Dmitrović je rođen 1976. godine u Parizu (Francuska). Srednju školu je završio u Kraljevu 1995. godine. Iste godine upisao je Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, smer Teorijska i eksperimentalna fizika, koji je završio 2000. godine s prosečnom ocenom 9.18. Na istom fakultetu upisao je magistarske studije 2001. godine na smeru Fizika kondenzovanog stanja materije. Položio je sve predviđene ispite sa prosečnom ocenom 10, a magistarski rad pod naslovom "Optičke osobine i plazmoni kod jednoslojnih karbonskih nanotuba" odbranio je 2004. godine.

Saša Dmitrović je u periodu 2003-2005 bio angažovan kao stručni saradnik a od 2005. god. kao asistent na Fizičkom fakultetu. Od 2003. god. učestvovao je na šest međunarodnih i tri domaća projekta. Trenutno je angažovan na projektu "Ugljenične i neorganske nanostrukture" Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije i na međunarodnom SCOPES projektu "Fabrication and investigation of carbon nanotube based sensors and (bio)nanocomposite materials".

Naučna aktivnost Saše Dmitrovića vezana je za fizičke osobine monoperiodičnih sistema. To su pravilne strukture periodične u jednom pravcu i njihova simetrija je opisana linijskim grupama. Osnovna teme su elektronske, optičke i plazmonske osobine jednoslojnih ugljeničnih nanotuba, elektronske i optičke osobine deformisanih i helikalnih nanotuba.



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а \_\_\_\_\_ Саша С. Дмитривић \_\_\_\_\_

број уписа \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Електронске и оптичке особине деформисаних графитних  
и хеликалних нанотуба

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, \_\_\_\_\_

Дмитровић

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Саша С. Дмитривић

Број уписа \_\_\_\_\_

Студијски програм Физика кондензованог стања материје

Наслов рада Електронске и оптичке особине деформисаних графитних и хеликалних нанотуба

Ментор проф. др Иванка Милошевић

Потписани Саша С. Дмитривић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, \_\_\_\_\_

*Dmitrovic*

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Електронске и оптичке особине деформисаних графитних  
и хеликалних нанотуба

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, \_\_\_\_\_

Потпис докторанда



1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.