

SZAKMAI ZÁRÓBESZÁMOLÓ

Témavezető neve..... Dr. Kürti Jenő.....

A téma címe..... Új szén nanoszerkezetek elméleti vizsgálata

A kutatás időtartama: 2010-02-01 – 2015-01-31 A támogatás összege: 19 573 eFt

I) A KUTATÁS CÉLJA

Korábbi kutatásaink során nagy tapasztalatra tettünk szert szén nanoszerkezetek elsőelvű módszerekkel történő vizsgálatában. Ennek további kamatoztatását tűztük ki célul szén nanocsövek, illetve grafén elektromos és rezgési tulajdonságainak meghatározásához. Sűrűségfüggvény-elméleti (density functional theory - DFT) módszerrel történt számításainkhoz elsősorban a „VASP” (Vienna Ab-initio Simulation Package) kódot használtuk. Részletes kutatási tervünkben is rámutattunk, hogy mivel számításaink nem "öncélúak", hanem azokat mindig szoros együttműködésben végezzük kísérleti kollégákkal, ezért a tervezett prioritási sorrendet módosíthatják a kísérleti oldalról fölmerülő igények. A kutatások végzése kezdetben a munkatervnek megfelelően alakult. Később azonban, a tudományterület gyors fejlődésének megfelelően történtek módosulások, súlypontáthelyezések. A kísérleti kollégák által elért eredmények új kérdéseket vetettek föl, melyek kis mértékben módosították a célokat.

Eredményeink rezgési- illetve transzporttulajdonságok meghatározására vonatkoznak. Ezeket a vizsgált rendszerek alapján három pontban csoportosítva foglaljuk össze: szén nanocsövek (A: 7 cikk), grafén (B: 13 cikk) és egyéb (C: 8 cikk). Az utóbbi csoportba sorolt eredményeink (cikkeink) nagy része közvetve kapcsolódik a grafénre vagy a szén nanocsövekre vonatkozó vizsgálatokhoz.

II) EREDMÉNYEK (a hivatkozások a nyilvános közleménylista sorszámainak felelnek meg)

A) Szén nanocsövek

1) Nanobambusz szén nanocsövekből – elsőelvű vizsgálatok [5,15]

Elméletileg vizsgáltuk királis szén nanocsöveknek saját tükörképükkel való egyenes összekapcsolódását. A találkozásnál topológiai hibákat tartalmazó átmenet, "bütyök" alakul ki. DFT módszerrel optimalizáltunk ilyen jobbos-balos bütyköket tartalmazó csöveket. A találkozásnál – a hatszögek mellett – ötszögek és hétszögek is megjelennek. Az így kialakuló csöveket „nanobambusz”-nak neveztük el. A Landauer-Büttiker formalizmus segítségével részletes számolásokat végeztünk duplafalú csövek ballisztikus transzportjára, amikor a belső cső bambusz-bütyköket tartalmaz. Számításaink szerint a bambusz jelenlétét elektromos transzportméréssel ki lehet mutatni.

Végrehajtottuk az azonos (n,m) kiralitású de jobb- és balkezes egyfalú szén nanocsövek találkozásával kialakuló nanobambuszok topológiai és kombinatorikai vizsgálatát. Megmutattuk, hogy bármely királis nanocsövet legalább két nem ekvivalens módon lehet csatlakoztatni a saját tükörképével. Az ilyen átmenetek, az ötszögek és hétszögek különféle elrendeződése alapján 5 kategóriába sorolhatók. (6,4) és (4,6) bambusz esetén DFT számolásból azt kaptuk, hogy a két különböző csatlakozási lehetőség kötési energiája csupán 1 meV/atom értékkel különbözik. A kétféle szerkezet esetén különböző módon jelennek meg lokalizált állapotok a bambusz állapotsűrűségében.

2) Elektronok pumpálása szén nanocső forgatásával [7]

Az irodalomból ismert, hogy nemrégiben olyan nanomechanikai eszközt készítettek, amely egy hosszú, rögzített, belső szén nanocsőből és egy körülötte lassan forgó, rövid külső szén nanocsőből állt. Ezek a kísérletek motiválták vizsgálatainkat, hogy elméletileg megvizsgáljuk, lehetséges-e ilyen eszközzel nanoskálán mozgást elektromossággá átalakítani. Megmutattuk, hogy ha a külső cső királis, egy ilyen eszköz úgy viselkedik, mint a víz átpumpálására szolgáló archimédeszi csavar kvantumozott változata. Egy ilyen eszközzel a betáplált mechanikai energia révén elektronokat lehet átpumpálni két rezervoár között. Kiszámítottuk, hogy a királis külső cső forgatásával a belső cső egyik végétől a másikig mennyi töltést lehet átpumpálni. Azt kaptuk, hogy 360 fok forgatás hatására az átpumpált töltés nagyobb lehet 1 elemi töltésnél. Más szóval, pl. 10 MHz-es forgatási frekvencia esetén az átfolyó áram erőssége ≈ 1 pA.

3) Szén nanocsövek infravörös spektrumának elsőelvű számítása [11]

DFT-szintű számításokkal meghatároztuk szén nanocsövek infra-spektrumát. Az irodalomban nagyon kevés kísérleti adat áll rendelkezésre szén nanocsövek infravörös spektrumairól, szemben ugyanezek csövek Raman-spektrumaival. Ennek oka az, hogy a szén nanocsöveknek az infravörös tartományban való nagy elnyelő képessége miatt nagyon nehéz az infravörös spektrumuk mérése. A számításokat valamennyi félvezető nanocsőre elvégeztük, amelyek átmérője a 0,3 – 1,1 nm tartományba esik. Az ilyen nagy görbületű csövekre már semmiképpen nem jó közelítés egy tight binding számolás, ezért végeztünk elsőelvű számításokat. Annak érdekében, hogy a DFT számítások elvégezhetőek legyenek, explicit módon figyelembe vettük – egy saját magunk által kidolgozott módszerrel – a csövek helikális szimmetriáját. Legfontosabb eredményünk az volt, hogy az infraaktív rezgések frekvenciája a $800 - 900 \text{ cm}^{-1}$ tartományban monoton nő az átmérő növekedésével. Az átmérőfüggésre kapott eredményeink egyezésben vannak a kísérleti kollégák által kapott legfrissebb eredményekkel.

4) Hiperfinom kölcsönhatás egyfalú szén nanocsövekben [19]

DFT-szintű számításokkal vizsgáltuk a hiperfinom kölcsönhatást egyfalú szén nanocsövekben. Megmutattuk, hogy míg a hibamentes nanocsőben a hiperfinom csatolás elhanyagolható, bizonyos típusú hibahelyek (vakanciák illetve Stones – Wales párok) hatására a hiperfinom kölcsönhatás jelentősen megnövekszik. Ennek alapján rámutattunk, hogy egy töltött hibahely qubitként viselkedhet félvezető szén nanocsövekben.

5) Királis szén nanoszerkezetek Raman optikai aktivitásának számítása [24]

Az irodalomban elsőként kiszámoltuk egy királis szén nanocső - (6,5) - rezonancia Raman optikai aktivitás (ROA) spektrumát. Tight binding módszert kombináltunk a rezgési módusoknak elsőelvű, sűrűségfüggő módszerrel történt meghatározásával. Az eljárás ellenőrzésére kiszámoltuk egy királis fullerén (C_{84}) ROA-spektrumát is. Eredményeink szerint a királis szén nanocsövek ROA-intenzitása mintegy 5 nagyságrenddel erősebb kell legyen, mint a tipikus királis molekuláké. A közelmúltban japán kollégáknak sikerült szétválasztani egy adott típusú egyfalú szén nanocső jobb- és balkezes változatát, így remény nyílt eredményeink kísérleti ellenőrzésére.

6) Nem diszperzív csúcsok duplafalú szén nanocsövek Raman-spektrumában a D-sáv tartományában [27]

Számításokkal megmutattuk, hogy duplafalú szén nanocsövekben a két réteg közötti kölcsönhatás azt eredményezheti, hogy a Raman-spektrumban a D-sáv tartományában megjelenhet egy olyan sáv, amely nem mutat diszperziót, tehát amelynek a pozíciója – ellentétben a szokásos, hibahelyek által indukált D-sávval – nem függ a gerjesztő lézer frekvenciájától. A jelenség magyarázata analóg az olyan kétrétegű grafén Raman-spektrumában megjelenő ún. I-sávhoz, amelyben a két réteg rácsa el van fordulva egymáshoz képest. A hibahelyek szerepét ilyenkor a két réteg (két nanocső) közötti kölcsönhatás pótolja. A részletes számításokat két különböző duplafalú szén nanocsőre végeztük el: (4,3)@(14,1) illetve (6,0)@(14,1).

B) Grafén

7) Grafén funkcionálizálása átmeneti fém atomokkal – a kötési energiák számítása DFT-vel [1,8]

DFT számításokkal vizsgáltuk 4d és 5d átmeneti fématomoknak grafén síkhoz való kötődését. Meghatároztuk a kötési energiákat mind az alacsony, mind a magas lefedettségre, különböző atomi pozíciók esetére. Megállapítottuk, hogy kis és nagy koncentráció esetén egyaránt a sorozatok végén lévő atomok (mint az ezüst illetve arany) kötődnek a leggyengébben. Kis lefedettségnél a Mo-re, illetve a Hf-ra, Ta-ra és W-ra legnagyobb a kötési energia. Ami a pozíciót illeti, a hatszöges gyűrűk feletti hely az energetikailag legkedvezőbb. A kialakuló kötés során a grafén sík csak minimálisan torzul, és gyenge akceptorként viselkedik. A töltésátadás mértéke $\approx 0,1$ elektron átmeneti fém atomonként. A Ta erős kötése felveti a lehetőségét egy szupravezető – grafén kontaktus kialakításának. A Hf nagy kötési energiája pedig akkor is megmarad, ha a grafén egy köbös HfO_2 kristály Hf-ban gazdag (111) felületén helyezkedik el. Eredményeink ígéretes lehetőségekre mutatnak rá a jövőbeli grafénalapú nanoelektronikai komponenseknek a szilíciumalapú elemekkel való összekapcsolására.

8) Koherens elektron-fókuszálás grafén nanoszalagokban, a szélek szerepe [2]

Kvantumosan és szemiklasszikusan vizsgáltuk a koherens elektron-fókuszálást grafén nanoszalagokban, mérőleges mágneses térben. Megmutattuk, hogy a fókuszálási spektrum (a transzmisszió valószínűsége a mágneses tér függvényében) függ a szalag szélének jellegétől. Karosszék szél esetén a spektrumban egyenlőközű csúcsok adódnak, míg cikk-cakk szél

esetén ez csak kis mágneses terekre igaz, B növelésével a spektrumban komplex interferencia szerkezet alakul ki. A fókuszálás ily módon elvben használható a grafén minták széleinek jellemzésére (karosszék, cikk-cakk vagy a kettő között).

9) A spin-pálya kölcsönhatás szerepe grafénben: hatása a sávszerkezetre és a fotoelektronok spin-polarizációjára [3, 12]

Kiszámítottuk a diszperziós relációt grafénre a Rashba-jellegű spin-pálya kölcsönhatás mellett. Megmutattuk, hogy a rendszer unitér módon leképezhető a kétrétegű grafénre, és vizsgáltuk a jelenség kísérleti kimutatásának lehetőségét.

A spin-pálya kölcsönhatás és az alrács-aszimmetria hatását is vizsgáltuk grafénben, kiszámolva a kísérletileg mérhető spin-polarizált fotoelektronok intenzitását. Megmutattuk, hogy az alrács-aszimmetria gapet nyit a grafén sávszerkezetében a Dirac-pontban és a spin-pálya kölcsönhatás a grafén síkjára merőleges elektron spin-polarizációt okoz. A spin-érzékeny szögfüggő fotoelektron méréssel (SARPES) a gap kimutatható akkor is, ha ez a hagyományos szögfüggő fotoelektron méréssel (ARPES) nem lehetséges a spin-pálya kölcsönhatás gyengesége miatt.

10) Josephson-áram ballisztikus szupravezető-grafén-szupravezető rendszerekben [4]

Numerikus számításokkal meghatároztuk a szupravezető-grafén-szupravezető Josephson átmenetben a Josephson-áramnak a fázistól, hőmérséklettől, illetve a minta hosszától való függését. Eredményünk szerint a szupravezető áram alacsony hőmérsékleten nem szinuszosan függ a fáziskülönbségtől.

11) Vezetési elektronspin-rezonancia káliummal adalékolt grafénben és bórral adalékolt gyémántban [13, 22]

Kísérleti kollégákkal szoros együttműködésben káliummal dópolt graféneken illetve bórral dópolt gyémánton végzett vezetési elektronspin-rezonancia (CESR) mérések értelmezéséhez számoltunk állapot-sűrűséget. A sűrűségfüggvény elmélettel, LDA közelítésben kapott eredmények megerősítették a mérésben elért dópólási szintre a merev sáv-közelítés érvényességét, és a számszerűleg kapott értékek megfelelő egyezést mutattak a kísérletek eredményeivel.

12) Grafit illetve grafén rezonancia Raman-spektroszkópiája [14]

Nagy elismerésnek számít, hogy korábbi eredményeink alapján felkértek egy 10 oldalas "feature article" megírására a grafit illetve grafén rezonancia Raman-spektroszkópiájáról. Ebben a review cikkben részben saját, részben mások legfontosabb eredményeit foglaltuk össze.

13) Elektronfókuszálás kétrétegű grafénben [16]

Megmutattuk elméletileg, hogy kétrétegű grafénben lehetséges (kísérletileg is realizálható) negatív törésmutatójú elektron-optikai rendszert készíteni. Az egzakt kvantumos számolásokat összevetettük a szemiklasszikus számolásokkal, az egyezés kitűnő. Az interferencia-mintázat a külső mechanikai nyírással kontrollálható. Az elrendezés alkalmas a

grafén diszperziós relációjában megjelenő két Dirac-kúphoz tartozó elektronállapotok szelektálására is. Konferenciákon már több kísérleti kutató érdeklődött az elrendezés iránt.

14) Minimális vezetőképesség kétrétegű grafénben [17]

A Kubo-formulával egy egyszerű és általános formulát adtunk a minimális vezetőképességre tetszőleges 2×2 -es Hamilton-operátorral leírható rendszer esetén. Alkalmazásként elemeztük a kétrétegű grafén sáv szerkezetében megfigyelhető topologikus átmeneteket, illetve a minimális vezetőképesség függését az átmenet során. A vezetőképességet összevettük a Landauer-formulával kapott eredményekkel és kitűnő egyezést kaptunk. Az eredmények összhangban vannak a Novoselov és csoportja által mért kísérleti eredményekkel. Megmutattuk, hogy a vezetőképesség érzékeny az elektródáknak a grafénhez viszonyított orientációjára. Megmutattuk, hogy a grafén minimális vezetőképessége szorosan összefügg a grafén alacsonyenergiás sáv szerkezetének topológiájával.

15) Stokes—anti-Stokes járulékok a grafén kettős rezonanciás Raman-folyamataihoz [23]

Az egyrétegű grafén Raman-spektrumában sok csúcs magasabbrendű (kétfononos) folyamatokkal értelmezhető. Ehhez az szükséges, hogy az ún. kettős rezonancia feltétele teljesüljön. Az intenzív 2D-csúcs (régébbi elnevezéssel G' vagy D^*) kivételével a többi ilyen csúcs intenzitása kicsi. Az irodalomban eddig kizárólag olyan értelmezésekkel találkoztunk (akár kvalitatív, akár kvantitatív), ahol mindkét szórás folyamat Stokes-típusú, amikor is egy vonal helyét két fonon-frekvencia összege adja. Számításokkal megmutattuk, hogy a kettős rezonancia feltétele megenged Stokes—anti-Stokes kombinációkat is. Ennek eredményeképpen két fonon-frekvencia különbségénél is megjelenhetnek csúcsok a Raman-spektrumban, amelyeket figyelembe kell venni a spektrumok korrekt értelmezéséhez. A fonon normálmódusokat illetve azok frekvenciáit DFT-módszerrel számítottuk.

16) Kötött állapotok grafén nanoszerkezetekben [25]

Megmutattuk, hogy a koherens ballisztikus magnetotranszport mérése jól használható grafén nanoszerkezetek kötött állapotainak vizsgálatára. Tanulmányoztuk egy két fémes kontaktus közé helyezett és lyukat tartalmazó grafén szalag vezetőképességét a ballisztikus tartományban, a dőpolás függvényében. Számításaink szerint a lyuk köré lokalizált kötött állapotok detektálhatók a vezetőképességben megfigyelhető Breit-Wigner típusú rezonanciák segítségével.

C) Egyéb (fullerének, titánia, Bi_2Te_3 , stb.)

17) A Zitterbewegung szerepe több sávval leírható rendszerek transzportjelenségeiben [6]

Elsőként mutattuk meg, hogy többkomponensű hullámfüggvénnyel leírható rendszerekben a transzportjelenségek (vezetőképesség, Hall-effektus stb.) leírása során ugyanazok a nemdiagonális együttható-mátrixok jelennek meg, mint a Zitterbewegung esetén. Egyúttal rámutattunk, hogy a Zitterbewegung nemcsak a relativisztikus elektronoknál föllépő „egzotikus” jelenség, hanem mérhető következményei vannak olyan anyagokra is mint pl. a grafén.

18) Kétdimenziós periodikus szerkezetek tulajdonságainak vizsgálata Green-függvényes technikával [9]

A Green-függvény alapján általános formulát adtunk különféle kétdimenziós, végtelen periodikus ellenállás-hálózat tetszőleges két rácspontja között mérhető ellenállásra. Az elméleti módszer átvihető a kétdimenziós kvantumozott rendszerek – mint például a grafén – elektromos transzporttulajdonságainak vizsgálatára is.

19) Izotóp-jelzett titánium dioxid (anatáz, rutil) Raman-spektrumának értelmezése [10,18]

A titánium dioxid fontos anyag különböző alkalmazások szempontjából, mint pl. fotokatalízis, napelemek, Li-ion elemek. Kísérleti kollégák hatféle izotóp-jelzett titánium dioxid mintát állítottak elő: Ti^{16}O_2 , Ti^{17}O_2 és Ti^{18}O_2 , mindegyiket anatáz és rutil szerkezetben egyaránt. A szerkezet meghatározásához fontos kísérleti módszer a Raman-spektroszkópia. DFT számításokkal meghatároztuk az említett összes módozat (anatáz, rutil; tiszta és izotóp dúsított) rezgési frekvenciáit és a módusok szimmetriáját. A mérések és a számítások összevetéséből több nyitott kérdést sikerült tisztáznunk: sikerült fölbontani az anatáz spektrumának átfedő komponenseit ($B_{1g}(2)$ és A_{1g}) valamint sikerült végrehajtani a rutil másodrendű Raman-spektrumában az egyes csúcsok megfelelő beazonosítását.

20) Elektron-állóhullámok a Bi_2Te_3 topologikus szigetelő felületén [20]

Elméletileg tanulmányoztuk a Bi_2Te_3 topologikus szigetelő felületén lévő vonalhiba hatását. A vonalhiba elektron-állóhullámokat indukál, és alapvetően befolyásolja a jól mérhető lokális állapotsűrűséget. A Fermi-energián, a vonalhiba közelében és a hibától távoli tartományban a lokális állapotsűrűség-oszcillációk jelentősen eltérnek egymástól. A korábbi elméletekkel ellentétben, a mi modellünk alapján a vonalhiba közelében számolt lokális állapotsűrűség-oszcillációk jó egyezést adnak a pásztázó alagútmikroszkóppal mért eredményekkel.

21) Egész pszeudospinű Dirac-Weyl fermionok divergáló vezetőképessége [21]

Jól ismert a grafén elektron diszperziós relációjában lévő Dirac-kúpok szerepe. Ugyanakkor számos rács, mint pl. a dice vagy a Lieb rács esetében az elektron Dirac-kúp jellegű diszperziós relációjában a Dirac-ponton átmegegy teljesen lapos, diszperziómentes elektronsáv. Az ilyen jellegű rendszerek effektív Hamilton-operátora megfelel egy 1 pszeudospinű Dirac-Weyl rendszernek (a grafén általánosítása $S=1$ pszeudospinre). Az állapotsűrűségekre és az egyenáramú vezetőképességekre fókuszálva, tanulmányoztuk a lapos sáv szerepét a szennyezések figyelembevételével. Annak ellenére, hogy a csoportsebesség zérus a lapos sáv esetében, az egyenáramú vezetőképesség az $\ln(1/g)$ függvény szerint divergál a csökkenő g dimenziótlan rendezetlenségi paraméter függvényében. Ennek oka a Dirac-szerű és a lapos sáv közötti sávátmenetek létrejötte a Dirac-pont környéken. Az $S>1$ pszeudospinű rendszerekre is általánosítottuk a problémát.

22) Nemkonvencionális fullerének (C_{66} , C_{68}) keletkezése szén nanocsövek belsejében [26]

Kísérleti kollégáink vizsgálataira utaltak, hogy C_{60} -toluol/benzol klátrátokkal töltött egyfalú szén nanocsövek hőkezelésével nem szokványos fullerén molekulák keletkeznek a cső belsejében. A DFT-módszerrel számolt Raman-spektrumoknak a mért spektrumokkal

való összehasonlítása alapján megállapítottuk, hogy C_{66} illetve – bizonyos esetekben – C_{68} fullerénekről van szó. Ezekre a fullerén molekulákra nem teljesül az izolált ötszög szabály, vagyis bennük mindenképpen található közös éllel rendelkező ötszögek is. Ilyen molekulák létét szabadon még nem figyelték meg. A mi esetünkben megjelenésük minden bizonnyal a szén nanocsővel való kölcsönhatás stabilizáló hatásának köszönhető. Ez a módszer lehetőséget nyújt a jövőben heteroatom-mentes, nemkonvencionális fullerének előállítására. Másrészt pedig lehetőséget ad a szén nanocsövek elektromos tulajdonságainak finomhangolására.

23) HSE funkcionál parametrizálásának javítása GW számítások segítségével [28]

Az egyszerű DFT-módszerek szisztematikus hibája, hogy alulbecsülik a félvezetők tiltott sávjának szélességét. Az ennek javítására szolgáló, soktest-korrekciókat figyelembe vevő GW-módszer rendkívül számításigényes. Ennél „olcsóbb” módszer az ún. árnyékolt egzakt kicserélődési funkcionálok használata, amelynek jelenlegi legjobb változatai a Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) funkcionálok. A HSE06 illetve a HSE12 változatok a konkrét parametrizálásban különböznek egymástól. A könnyen változtatható két paraméter az egzakt kicserélődés mértéke és az árnyékolási paraméter. Néhány félvezetőre (Si, Ge, GaAs, CdTe) végzett szisztematikus GW számításaink eredményeihez való illesztés segítségével újrparametrizáltuk a HSE funkcionált. Az így kapott funkcionál használatától nagyon jó eredmények várhatók háromdimenziós félvezetők sáv szerkezetének meghatározásában. A rendszer előnye elsősorban heteroszerkezetek illetve nagy szupercellák esetén érvényesülhet, ahol a GW számítások nem jöhetnek szóba. Azt viszont meg kell jegyezni, hogy további finomításra van szükség, ha alacsonydimenziós rendszerekre, pl. szén nanocsövekre szeretnénk a módszert használni. A cikk jelenleg elbírálás alatt van a PRB-nél.

A kutatás részben nemzetközi együttműködésben folyt: prof. Hans Kuzmany kísérleti csoportjával (Universität Wien, Ausztria), prof. Ladislav Kavan kísérleti csoportjával (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Praha, Csehország), illetve prof. Colin J. Lambert elméleti csoportjával (Physics Department, Lancaster University, Lancaster, Egyesült Királyság). A hazai kísérleti partnerek: prof. Kamarás Katalin (MTA Wigner SZFI) és prof. Simon Ferenc (BME).

Az OTKA K81492 nyilvántartási szám feltüntetésével eddig megjelent publikációk száma: **27**, ezek kumulatív impaktfaktora = **93,665**, további 1 pedig beküldve.

Az ezekre a cikkekre kapott független hivatkozások száma: **179**.

Budapest, 2015. április 12.

.....
Témavezető aláírása
Kürti Jenő