

## OTKA F68852 zárójelentés

A pályázat időtartama során az eredeti munkatervben szerepelt három tágabb témakör közül két témával foglalkoztam (kétfalú szén nanocsövek és a kubán-fullerén kokristály elméleti vizsgálata), de ezeken kívül számos egyéb, menet közben kialakult kutatási témában is részt vettem. Az eredeti munkaterv harmadik témaköre (bór-nitrid nanocsövek vizsgálata) azért maradt ki mert szervesen támaszkodott volna kísérleti kollégák munkájára, ám a szóban forgó mérések végül nem készültek el. Helyette több egyéb, az első két témakörhöz szervesen kapcsolódó kutatást végeztem el. A fél éves hosszabbításra benyújtott munkatervben foglalt kutatást (bambusz-szerű hibahelyek vizsgálata szén nanocsövekben) a terveknek megfelelően elvégeztem. A kutatás főbb eredményeit az alábbiakban foglalom össze.

- Sűrűségfunkcionál-elméleti számolásokkal megmutattuk, hogy kétfalú szén nanocsövek belső és külső rétege között 0.001 elektron per szénatom nagyságrendű töltésátvitel lép fel, melynek során a belső cső mindig negatívan töltött. Számolásainkat mérések is igazolták, ahogyan azt a cikkben is hivatkozunk. Megmutattuk továbbá, hogy sokfalú nanocsövekben hasonló jellegű töltésátvitel várható, illetve hogy extrém alacsony belső átmérő esetén eltérések várhatók az átlagos viselkedéstől. (Zólyomi et al, Phys. Rev. B 77, 245403 (2008))
- Sűrűségfunkcionál-elméleti számolásokkal megmutattuk, hogy ferrocén molekulákkal töltött szén nanocsövekben a ferrocén és a nanocső fal között is fellép töltésátvitel, oly módon hogy a nanocső enyhén negatívan töltött. A számolás egy nagyságrenddel alulbecsli a mért adatokat, ezen probléma feloldása céljából további számolásokat tervezünk végezni. (Shiozawa et al, Phys. Rev. B 77, 153402 (2008))
- A szén nanocsövek helikális szimmetriáját kihasználva kidolgoztunk egy egyszerű eljárást a fonondiszperziók első elvi szintű (sűrűségfunkcionál-elméleti módszerekkel történő) kiszámítására. Végső célunk egy szisztematikus adatbázis elkészítése mely 1.1 nm átmérő alatt az összes félvezető nanocső fonondiszperzióját tartalmazza. Előzetes eredményeinket leközzöltük (Koltai et al, pss(b) 245, 2137 (2008)), a teljes adatbázist pedig az év során tervezzük publikálni. Ehhez a témakörhöz kapcsolódóan végeztünk egyéb számolásokat is <sup>13</sup>C izotópdúsított nanocsövek rezgési módusaira vonatkozóan. Egyrészt megmutattuk hogy az izotópok véletlenszerű térbeli eloszlásával magyarázható bizonyos vonalkiszélesedések a Raman spektrumban (Zólyomi et al, pss(b) 244, 4257 (2007)), másrészt megmutattuk hogy a kétfalú csövek belső rétegeitől eredő Raman spektrum az úgynevezett D\* sáv esetén görbületes effektusok okozta frekvencialágyulás miatt mutat kicsit eltérő viselkedést alacsony Raman gerjesztésnél mint a külső rétegek járuléka (Kürti et al, pss(b) 244, 4261 (2007); F. Simon et al, Phys. Rev. B 81, 125434 (2010)).
- Sűrűségfunkcionál-elméleti számolásokkal megmutattuk, hogy fullerén-kubán kokristályokban a kubán jelenléte a fullerénsávok összehúzódásához vezet az elektron-sáv szerkezetben, ily módon megnövelve mind a tiltott sáv szélességét, mind az állapotsűrűséget a vezetési és a vegyérték sávban. Megmutattuk továbbá, hogy káliummal dópolt fullerén-kubánban gyakorlatilag a teljes átadott töltés a fullerénekre kerül, így elméletileg van remény arra hogy megfelelő interkalálás útján esetleg szupravezető anyagot lehessen létrehozni a fullerén-kubánból a K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> mintájára (Zólyomi et al, Phys. Rev. B 78, 115405 (2008)).
- Egyfalú szén nanocsövek elektron-állapotsűrűségére végeztünk kiterjedt számolásokat. Eredményeinket felhasználtuk elektrokémiai mérések értelmezéséhez (L. Kavan et al, J. Phys. Chem. C 112,

14179 (2008)), valamint annak megerősítésére hogy a fémes nanocsöveknek Luttinger folyadék viselkedésük és alacsony elektron-állapotsűrűségük miatt nincs kimutatható ESR jelük (B. Dóra et al, Phys. Rev. Lett. 101, 106408 (2008)).

- Sűrűségfukcionál-elméleti számolásokkal megmutattuk, hogy a 4d és 5d átmeneti fémek sorozatainak közepén a felületi relaxációban fellépő anomális viselkedés elektronszerkezeti okokra vezethető vissza (Zólyomi et al, Phys. Rev. B 78, 195414 (2008)), valamint kiszámoltuk ezen fémek felületi stressz értékeit a szorosan zárt felületekre (V. Zólyomi et al, J. Phys.: Condens. Matter 21, 095007 (2009)).
- Készítettünk egy áttekintő jellegű publikációt (könyvfejezet) az elmúlt években nanocsövekre vonatkozóan végzett első elvi fononszámolásokról, részben saját eredményeinkről is. (V. Zólyomi et al, DFT Calculations on Fullerenes and Carbon Nanotubes, pp. 297-332, eds. V. A. Basiuk and S. Irlé, Research Signpost (2008))
- Kísérleti kollégákkal együttműködésben megvizsgáltuk egyfalú szén nanocsövekbe helyezett fullerén molekulák Raman spektrumát elektrokémiai környezetben. A mérések szerint a fullerének *pinch* módus frekvenciája a mintára kapcsolt feszültséggel változik. Sűrűségfukcionál-elméleti számolásaink szerint a mérésben tapasztalt frekvenciaeltolódás konzisztens egy kis mennyiségű töltésátadással a nanocső és a fullerének között, azaz a külső forrásból származó, a nanocsőre került töltés egy kis része átugrik a fullerénekre (M. Kalbac et al, J. Phys. Chem. C 114, 2505, (2010))
- A szoros illeszkedésű közelítésben megvizsgáltuk a kétfalú szén nanocsövekből felépíthető úgynevezett kvantum pumpákat. Ez a szerkezet egy elektródákhoz rögzített belső csőből és a körülötte mechanikai úton forgatott külső csőből áll. A két fal közti kölcsönhatás következtében a forgatás hatására a belső csőben áram indukálódik, ezáltal a kvantum pumpa nanoskálájú szélérőműként funkcionál. Megmutattuk, hogy megfelelő kiralítású csövek esetén egy ilyen nanocső pumpákból felépített  $1 \mu\text{m}^2$  méretű tömb  $1 \mu\text{A}$ -nyi áramot tud termelni, ami bőven elég NEMS készülékek működtetéséhez (L. Oroszlány et al, ACS Nano 4, 7363; V. Zólyomi et al, pss(b) 246, 2650 (2009)).
- Sűrűségfukcionál-elméleti számolásokkal kiszámoltuk, hogy a 4d és 5d átmeneti fémek a nagy lefedettségi határesetben mekkora kötési energiával kötődnek grafén felületére. Mivel azt találtuk hogy a Hf különösen kedvező módon köt a grafénhez, megvizsgáltuk a grafén és a  $\text{HfO}_2$  Hf-gazdag felülete közötti kötést is. A számolások szerint ez is kedvező; ennek jelentősége abban rejlik hogy a közelmúltban merült fel annak lehetősége hogy a Si alapú elektronikában a jelenleg használt hordozófelületet  $\text{HfO}_2$ -re cseréljék, és a grafénnek ezen anyaghoz való kedvező kötése azt jelenti hogy grafén alapú nanoelektronikai eszközöket bele lehetne építeni a Si alapú technológiába (V. Zólyomi et al, J. Phys. Chem. C 114, 18548 (2010)).
- Sűrűségfukcionál-elméleti számolásokkal megmutattuk, hogy királis szén nanocsövek jobbos és balos változatainak összekapcsolódása egy stabil, bambusz-bütyökre emlékeztető hibahelyet eredményez a nanocsőben. Ezen “bambusz hiba” egyedi csúcsokat hoz létre a nanocső állapotosságában a lokalizáció következtében. A szoros illeszkedésű közelítésben megmutattuk hogy a Landauer-Büttiker elmélet szerint várható elektrontranszportban jellegzetes, ujjlenyomatszerű jelalakok tűnnek fel, vagyis a nanobambusz hibák elvileg kimutathatóak a vezetőképesség mérésén keresztül. A bambusz hiba jelentősége abban rejlik hogy a miattuk felbukkanó hibasávok potenciálisan magyarázatot adhatnak a kétfalú nanocsövek belső falainak ismert anomális NMR relaxációjára (V. Zólyomi et al, Phys. Rev. B 82, 195423 (2010); J. Koltai et al, pss(b) 246, 2671 (2009)).

Összességében az elvégzett kutatás közelebb hozott minket a szén nanoszerkezetek, különösen a nanocsövek alapvető fizikai tulajdonságainak jobb megértéséhez. Egyes kutatási eredményeket (a nanocső alapú kvantum pumpára végzett számolásokat, valamint a grafénre kötött átmeneti fémek kötési energiáit) várhatóan a jövőben az alkalmazott kutatók jól tudják majd hasznosítani.