

Kis átmérőjű szén nanocsövek elméleti vizsgálata

A doktori értekezés tézisei

Zólyomi Viktor

Budapest, ELTE Biológiai Fizika Tanszék

Témavezető: Prof. Kürti Jenő egyetemi tanár, az MTA doktora

Budapest, ELTE Biológiai Fizika Tanszék

ELTE Fizika Doktori Iskola

Iskolavezető: Prof. Horváth Zalán egyetemi tanár, az MTA rendes tagja

Statisztikus Fizika, Biológiai Fizika, és Kvantumrendszerek Fizikája Doktori Program

Programvezető: Prof. Vicsek Tamás egyetemi tanár, az MTA rendes tagja

Budapest, ELTE

2005

1. Bevezetés

Az egyfalú szén nanocsövek hosszú, ketrecszerű molekulák, melyek szerkezete nagyon hasonló a fullerénekéhez, leszámítva azt, hogy egy irányban rendkívül hosszúra nyúltak. Míg átmérőjük (d) a nanométeres tartományba esik, hosszuk ezzel szemben tipikusan mikrométeres – de lehet akár milliméteres – nagyságrendű, ezáltal kvázi-egydimenziós szilárdtestként kezelhetők. Sokszor úgy írják le őket mint egy grafén sík (azaz egy egyedi grafit sík) feltekert változatát, és számos jellegzetes fizikai tulajdonságukat valóban vissza is lehet vezetni a grafitra.

Egy nanocső fizikai tulajdonságait nagymértékben meghatározza az, hogy milyen irányban állnak a hatszögek a cső tengelyéhez képest; ezt két egész számmal, az (n, m) kiralitási indexekkel adhatjuk meg. A nanocsövek elektron-sávszerkezetét könnyedén kiszámíthatjuk a grafénéből a zónahajtogatás módszerével. A szén nanocsövek lehetnek fémesek vagy félvezetők. Kvázi-egydimenziós rendszerekként állapotsűrűségükben Van Hove szingularitások találhatók, melyek rányomják bélyegüket a nanocső számos fizikai tulajdonságára, pl. az optikai és rezonancia Raman spektrumukra. A Raman spektrum túlnyomórészt a grafénét idézi, pl. a grafén két legkarakterisztikusabb Raman sávja – a D és a G sáv – megtalálható a nanocsövek Raman spektrumában is. Azonban minden nanocsőnek van egy olyan Raman aktív módusa, amely nem vezethető vissza a grafénre, az úgynevezett radiális lélegző módus (RBM), mely a szén nanocsövek legjellegzetesebb rezgési módusa. Ez egy teljesen szimmetrikus módus, melynek során az összes mag egyazon fázisban rezeg, szinte teljesen sugárirányban. A rugalmasságtan egyszerű kontinuum elmélete szerint az RBM frekvencia fordítottan arányos az átmérővel; első elvi számolások és mérések egyaránt megmutatták, hogy nagy átmérőknél valóban ez a helyzet.

A szén nanocsöveknek számos potenciális alkalmazási lehetősége ismert, különösképp a nanoelektronika területén, valamint nanomechanikai alkatrészekként, illetve biológiai nanoeszközökként. Használhatók pl. téremissziós eszközökként pásztázó elektronmikroszkópban vagy lapos képernyőkben, érzékelőtűként STM-ben és AFM-ben a nagyobb felbontás érdekében, FET-tranzisztorként, nagy szakítószilárdságú – a csomóknál el nem szakadó – fonalakként, hatékony biológiai eszközökként melyek lehetővé teszik élő szervezetekben molekulák célzott "kézbesítését", vagy akár idegsejtek jelátvitelének növelésére neuronhálózatoknak szén nanocsőhálón való növesztése útján.

Az 1-2 nm-es átmérőjű nanocsövek esetén az egyszerű grafén-feltekерési modell elég jól működik. De alacsonyabb átmérők esetén már eltérések várhatók ettől az ideális viselkedéstől, így magasabb szintű elméleti leírásra van szükség kis átmérőjű csövek leírásá-

hoz. Nemrégiben igen fontossá vált a kis átmérőjű szén nanocsövek pontos elméleti leírása, mert ilyen csöveket immár többféle módszerrel is lehet gyártani. A HiPCO módszer egészen 0.7 nm átmérőig le tud menni, fullerén-nanocső borsók hőkezelésével olyan kétfalú csövek állíthatók elő, melyeknek a belső csöve akár 0.5 nm átmérőjű is lehet, az AFI-zeolit csatornában növesztett nanocsövek átmérője pedig kb. 0.4 nm. Az ennyire kis átmérőjű csöveknek erősen görbült a felülete, ami jelentős hatással lehet a nanocsövek fizikai tulajdonságaira, így olyan módszerekkel kell leírni őket, melyek figyelembe veszik a görbületi effektusokat, lehetőség szerint első elvi szinten.

2. Célkitűzések

Célunk az volt, hogy első ízben végrehajtsuk nagyszámú különböző szén nanocső fizikai tulajdonságainak az első elvi szintű szisztematikus analízisét a 0.3 – 1.6 nm átmérőtartományban, királis csöveket is beleértve, elsősorban a kis átmérőkre helyezve a hangsúlyt. Alább összegezzük hogy pontosan mely fizikai tulajdonságokat akartuk megvizsgálni.

2.1. Geometria

Míg a zónahajtogatáson alapuló legegyszerűbb elméleti módszerek jól le tudják írni a nagy átmérőjű csöveket, eltérések várhatók ettől a közelítéstől kis átmérőknél, ahol a csövek görbülete igen nagy, és az atomok diszkrét jellege sem elhanyagolható. A legfontosabb geometriai paraméterek mindegyikét – az átmérőt, a rácsállandót, a kötэшosszat és kötэшögeket – várhatóan befolyásolja a nagy görbület. E paraméterek vizsgálatán túl néhány kevésbé triviális geometriai paramétert is meg akartunk vizsgálni, a kitérés szögeket és a piramidalizációs szöget.

2.2. Teljesen szimmetrikus rezgési módusok

Az RBM frekvencia átmérőfüggése lehetővé teszi a kiralitási indexek kísérleti meghatározását Raman spektroszkópia és egyéb mérési módszerek kombinálása útján. A kiralitási indexek pontos hozzárendeléséhez azonban szükség van az RBM frekvencia átmérőfüggésének pontos ismeretére. A kontinuum modell csak nagy átmérőkön működik, és még a nagy átmérőjű csövek esetén is van némi eltérés a ciklcakk $(n, 0)$ és a karosszék (n, n) csövek esete között, ami azt sugallja hogy nincs egy-egy értelmű megfeleltetés az átmérő és a frekvencia között, hanem fontos szerep jut a kiralitásnak. Célunk az RBM frekvencia

kiralitásfüggésének részletes vizsgálata volt, egy széles átmérőtartományba eső, nagyszámú különböző nanocső RBM frekvenciájának első elvi szinten való kiszámítása útján.

Van még egy effektust, melyet eddig elhanyagoltak az irodalomban. A radiális lélegző módus egy teljesen szimmetrikus módus, ami elvben keveredhet a nanocső bármely másik teljesen szimmetrikus módusával. A kiralitástól függően minden nanocsőnek egy vagy kettő teljesen szimmetrikus módusa van az RBM mellett, melyek a magok tangenciális mozgásának felelnek meg a hengerfelület mentén. Az RBM-nek ezen módusokkal való csatolását figyelembe véve az RBM frekvencia meghatározását még pontosabbá kívántuk tenni.

2.3. Elektron-sávszerkezetek

A szén nanocsövek elektromos tulajdonságainak pontos ismeretére van szükség ahhoz, hogy hatékonyan megvalósulhassanak a különféle potenciális nanoelektronikai alkalmazási lehetőségek. Egyfalú szén nanocsövek elektron-sávszerkezetének meghatározása legegyszerűbben a zónahajtogatás segítségével történhet, ám ez a közelítés sok fontos fizikai effektust elhanyagol, amiket viszont fontos figyelembe venni kis átmérőjű csövek esetén. Ezen effektusok figyelembevétele első elvi szintű, a valódi, görbült felületű nanocsövekre végzett számolásokat igényel. Az irodalomban eddig nagyon kevés első elvi szintű számolás volt fellelhető, különösen a királis csövekre a kis átmérők tartományában ($\lesssim 0.8$ nm). Legfőbb célunk az volt, hogy elvégezzük nagyszámú különböző szén nanocső elektromos tulajdonságainak az első elvi szintű szisztematikus analízisét, a lehető legtöbb királis csövet is beleértve ami csak lehetséges.

3. Módszer

Minden számolást a sűrűségfüggvény-elméleten (DFT) alapuló Vienna *ab initio* simulation package (VASP) segítségével hajtottunk végre. A program síkhullám bázist és periodikus határfeltételeket használ. Elsősorban háromdimenziós szilárdtestek vizsgálatára fejlesztették ki, de alacsonyabb dimenziójú szilárdtestek és molekulák leírására is alkalmas, ha kellően nagy szeparációt alkalmazunk a rendszer periodikusan megismételt részei között.

Az ionok és elektronok közti kölcsönhatás leírására Vanderbilt-féle *ultrasoft* pseudopotenciálokat, vagy pedig a projektor-augmentált hullám (PAW) módszert lehet használni. A kicserélődési-korrelációs energiát a program a lokális sűrűség közelítésben (LDA) kezeli, a Ceperley-Alder parametrizációnak megfelelően. Opcionálisan az általánosított gradi-

ens korrekciókat (GGA) is figyelembe lehet venni. A PAW módszer esetén, kétfajta GGA funkcionál használható, a PW91 vagy a PBE funkcionál. Az *ultrasoft* pszeudopotenciálokhoz csak a PW91 GGA funkcionál elérhető. Mi a PAW módszert és az LDA funkcionált használtuk minden számolásunk során.

4. Tézispontok

Doktori értekezésem számos különböző egyfalú szén nanocső fizikai tulajdonságaira végzett számolásaink eredményeit foglalja össze egy széles átmérőtartományban, elsősorban a kis átmérőjű csövekre helyezve a hangsúlyt. Első ízben hajtottuk végre 40 különböző szén nanocsőnek, beleértve 14 királis csőnek az első elvi szintű szisztematikus analizisét. Doktori értekezésem legfontosabb eredményei az alábbi tézispontokban foglalhatók össze.

1. A kis átmérőjű szén nanocsövek geometriai, rezgési, és elektromos tulajdonságai erős individualitást és kiralitásfüggést mutatnak, különösképpen 1 nm átmérő alatt.
2. A feltekerési energia, az átmérő, a rácsállandó, a kötéshosszak és kötésszögek szignifikáns, kiralitásfüggő eltérést mutatnak attól, amit a grafén-feltekerési modell jósol. A kitérési szögek kicsik, de nem elhanyagolhatók kis átmérőkön. A piramidalizációs szög nagysága a legkisebb átmérőkön meghaladja a C_{60} -ét. A cikkcakk csövek szinte minden fizikai tulajdonságukban egy "triád-szerkezetet" mutatnak, mely az úgynevezett *trigonal warping* effektus következménye.
3. Az RBM frekvencia nem követi a kontinuum modell egyszerű $1/d$ szabályát, hanem jelentős, kiralitásfüggő csökkenést mutat, továbbá, az RBM csatolódik a teljesen szimmetrikus tangenciális módus(ok)hoz, ez a csatolás kicsi, de nem elhanyagolható.
4. A teljesen szimmetrikus tangenciális módusok frekvenciája többnyire két ág valamelyikét követi az átmérő függvényében ábrázolva, van azonban néhány kivétel, mely ismét a kis átmérőjű szén nanocsövek individualitását jelzi.
5. A karosszék csövek Fermi-hullámszáma lejjebb tolódik a zónahajtogatás által jósolt értékről ahogy az átmérő csökken, az egyre növekvő görbület hatására. Az eltolódás fordítottan arányos az átmérő négyzetével.

6. A geometriai paraméterek triád-szerkezetéhez hasonlóan a cikkcakk csövek tiltott sávjának átmérőfüggése egyfajta "bicsaklást" mutat. Ez a bicsaklás felerősödik a DFT számolásban a szoros illeszkedésű közelítésből várthoz képest, mely azt jelzi hogy az anizotropia, vagyis az úgynevezett *trigonal warping* effektus nagyobb, mint azt az egyszerű szoros illeszkedésű közelítés jósolja.
7. A görbület hatására a zónahajtogatás szerint fémes csövek sávszerkezetében egy másodlagos tiltott sáv nyílik nem-karosszék csövek esetén, míg a karosszék csövek mind fémesek maradnak. A másodlagos tiltott sáv anomális átmérőfüggést mutat, ami feltehetően sokelektron-effektusok figyelembevételének hiánya miatt van.
8. A legkisebb átmérőjű csövek esetén a tiltott sáv szinte mindig eltűnik a $\sigma - \pi$ hibridizáció miatt. A zónahajtogatás szerint nemfémes csövek esetén ez a jelenség csak 0.4 nm átmérő alatt jelentkezik, míg a zónahajtogatás szerint fémes csövek esetében már 0.5 nm átmérő alatt tapasztalható. A zónahajtogatás szerinti nemfémes csövek közül néhány nemfémes marad; ez az apró kiralitásfüggés egy újabb jele a kis átmérőjű szén nanocsövek erős individualitásának.

5. Következtetések

Doktori értekezésem legfontosabb következtetéseit az alábbiakban foglalhatjuk össze.

A kis átmérőjű szén nanocsövek geometriai, rezgési, és elektromos tulajdonságai erős individualitást és kiralitásfüggést mutatnak. A geometriai paraméterek jelentősen eltérnek attól, amit a grafén-feltekerési modell jósol. Az RBM frekvencia jelentős, kiralitásfüggő csökkenést mutat a kontinuum modellhez képest. Az RBM kicsi, de nem elhanyagolható mértékben csatolódik a teljesen szimmetrikus tangenciális módus(ok)hoz. Az úgynevezett *trigonal warping* effektus nagyobb, mint azt az egyszerű szoros illeszkedésű közelítés jósolja. A görbület hatására a zónahajtogatás szerinti fémes csövek sávszerkezetében egy másodlagos tiltott sáv nyílik nem-karosszék csövek esetén, míg karosszék csövek esetén csupán a Fermi-hullámszám tolódik lejjebb. A másodlagos tiltott sáv anomális átmérőfüggést mutat, feltehetően a sokelektron-effektusok elhanyagolása miatt. A legkisebb átmérőjű csövek esetén a tiltott sáv szinte mindig eltűnik a $\sigma - \pi$ hibridizáció miatt.

6. Publikációs jegyzék

6.1. A doktori értekezéshez közvetlenül kapcsolódó publikációk

Referált tudományos folyóiratban megjelent publikációk:

1. R. Pfeiffer, H. Kuzmany, Ch. Kramberger, Ch. Schaman, T. Pichler, H. Kataura, Y. Achiba, J. Kürti, and V. Zólyomi: "Unusual high degree of unperturbed environment in the interior of single-wall carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* **90**, 225501 (2003); impakt faktor: 7.035; független hivatkozások száma: 12.
2. J. Kürti, V. Zólyomi, M. Kertesz and G.Sun: "The geometry and the radial breathing mode of carbon nanotubes: beyond the ideal behaviour", *New J. Phys.* **5**, 125 (2003), Focus issue on Carbon Nanotubes; impakt faktor: 2.480; független hivatkozások száma: 14.
3. C. Kramberger, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, V. Zólyomi and J. Kürti: "Assignment of chiral vectors in carbon nanotubes", *Phys. Rev. B* **68**, 235404 (2003); impakt faktor: 2.962; független hivatkozások száma: 6.
4. J. Kürti, V. Zólyomi, M. Kertesz, G.Sun, R. H. Baughman and H. Kuzmany: "Individualities and average behavior in the physical properties of small diameter single-walled carbon nanotubes", *Carbon* **42**, 971 (2004); impakt faktor: 3.120; független hivatkozások száma: 3.
5. V. Zólyomi and J. Kürti: "First-principles calculations for the electronic band structures of small diameter single-wall carbon nanotubes", *Phys. Rev. B* **70**, 085403 (2004); impakt faktor: 2.962; független hivatkozások száma: 1.

Konferencia kiadványok:

1. J. Kürti and V. Zólyomi: "Theoretical Investigation of Small Diameter Single-Wall Carbon Nanotubes" in *Molecular Nanostructures, AIP Conference Proceedings* **685** edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth (Melville, New York, 2003), p. 456; független hivatkozások száma: 2.

2. V. Zólyomi and J. Kürti: "First principles calculations for the electronic band structures of small diameter zone folding metallic single wall carbon nanotubes" in *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures, AIP Conference Proceedings* **723** edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth (Melville, New York, 2004), p. 343; független hivatkozások száma: 0.
3. J. Kürti and V. Zólyomi: "First principles calculations for the electronic band structures of small diameter zone folding non-metallic single wall carbon nanotubes" in *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures, AIP Conference Proceedings* **723** edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth (Melville, New York, 2004), p. 377; független hivatkozások száma: 0.

Tudományos szakmai előadások:

1. V. Zólyomi: "The effects of curvature on the electronic band structure of single wall carbon nanotubes", 2nd Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN04) September 30th - October 2nd, 2004, Szeged, Hungary

Kumulatív impakt faktor: ≈ 18.6 . Független hivatkozások száma: **38**.

6.2. További publikációk

Referált tudományos folyóiratban megjelent publikációk:

1. J. Kürti, V. Zólyomi, A. Grüneis, and H. Kuzmany: "Double resonant Raman phenomena enhanced by van Hove singularities in single wall carbon nanotubes", *Phys. Rev. B* **65**, 165433 (2002); impakt faktor: 2.962; független hivatkozások száma: 19.
2. V. Zólyomi and J. Kürti: "Calculating the discrepancy between the Stokes and anti-Stokes Raman D band of carbon nanotubes using the double resonance theory", *Phys. Rev. B* **66**, 073418 (2002); impakt faktor: 2.962; független hivatkozások száma: 5.
3. V. Zólyomi, J. Kürti, A. Grüneis, and H. Kuzmany: "Origin of the fine structure of the Raman D band in single-wall carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* **90**, 157401 (2003); impakt faktor: 7.035; független hivatkozások száma: 9.

4. F. Simon, Ch. Kramberger, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, V. Zólyomi, J. Kürti, P. M. Singer, and H. Alloul: "Isotope engineering of carbon nanotube systems", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017401; impakt faktor: 7.035; független hivatkozások száma: 0.

Konferencia kiadványok:

1. J. Kürti, V. Zólyomi, A. Grüneis, and H. Kuzmany: "Disorder Induced Triple Resonant Raman Phenomena in Single-Wall Carbon Nanotubes" in *Structural and Electronic Properties of Molecular Nanostructures, AIP Conference Proceedings* **633** edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth (Melville, New York, 2002), p. 347; független hivatkozások száma: 0.
2. V. Zólyomi, J. Kürti, and H. Kuzmany: "Calculating the Structure of the Raman D Band of Bundles of Single-Wall Carbon Nanotubes" in *Molecular Nanostructures, AIP Conference Proceedings* **685** edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth (Melville, New York, 2003), p. 443; független hivatkozások száma: 0.

Tudományos szakmai előadások:

1. V. Zólyomi: "Double resonance enhanced by Van Hove singularities in the Raman spectrum of single wall carbon nanotubes", Invited seminar lecture, December 18th, 2001, Institut für Materialphysik, Universität Wien, Strudlhofgasse 4, A-1090 Wien, Austria
2. V. Zólyomi: "A D-sáv eredete szén nanocsövek Raman spektrumában", ELTE TTK Biológiai Fizika Tanszék, Tanszéki szeminárium, 2002. február 21.
3. V. Zólyomi: "Isotope Engineering in Carbon Nanotube Systems", ELTE TTK Biológiai Fizika Tanszék, Tanszéki szeminárium, 2004. november 11.
4. V. Zólyomi: "Single linear chain of carbon atoms in the interior of a single walled carbon nanotube", HUNS 2005 meeting March 21st-22nd, 2005, Budapest, Hungary
5. V. Zólyomi: "Charge transfer and band structure calculations in nanotube systems", Invited seminar lecture, June 20th, 2005, Institut für Materialphysik, Universität Wien, Strudlhofgasse 4, A-1090 Wien, Austria

Kumulatív impakt faktor: ≈ 20 . Független hivatkozások száma: **33**.

6.3. C.: Összesített impakt faktor és hivatkozottsági adatok

Összesített kumulatív impakt faktor: ≈ 38.6 . Összes független hivatkozás: 71.