

T043685 OTKA zárójelentés (részletes)

A kutatás tervezésekor 3 fő kutatási irányt tűztünk ki:

1) Új fizika és kémiai módszerek a nanocsövek és a nanocsövekből kialakított kompozitok előállítására

2) Katalitikus úton előállított, módosított és funkcionizált szén nanocsövek vizsgálata mikroszkópos, röntgensugaras és elektrokémiai módszerekkel

3) Számítógépes szimuláció és modellezés alkalmazása a szén nanocső jellegű szerkezetek tulajdonságainak és a jellemzésük során fellépő kölcsönhatások teljesebb megértése érdekében

Az egyes kutatási irányokon belül - súlypontozás nélkül – több kutatási témát jelöltünk ki, amelyek között, az elért eredmények alapján, természetes módon kialakultak hangsúlyos témák, jellemzően egy-kettő kutatási irányonként. Az alábbiakban kutatási irányonként, a témák hangsúlyosságának csökkenő mértékében tárgyaljuk az eredményeket.

1) Új fizika és kémiai módszerek a nanocsövek és a nanocsövekből kialakított kompozitok előállítására

a) Nem hatszöges gyűrűket is tartalmazó szén nanoszerkezetek és szelektív növesztés különös tekintettel az egyenestől eltérő alakú nanocsövekre

Referált cikkek és disszertációk: [24], [25], [39], [42], [55], [62], [68], [71], [95], [96], [137]

(a szerkezeti modellezéssel kapcsolatos eredményeket a 3.a pontban tárgyaljuk)

Két csoportra oszthatók az általunk vizsgált, nem hatszöges (n-H) gyűrűket is tartalmazó szén nanocsövek:

- Y-típusú elágazások
- hengerspirálszerűen feltekert szén nanocsövek.

Az Y elágazások esetében jellemzően kisszámú n-H gyűrű épül be az alapvetően hatszöges hálóból álló szerkezetbe, míg a hengerspirál nanocsövek esetében éppen ellenkezőleg a hatszögekével azonos, vagy akár a hatszögek számát meghaladó n-H gyűrű is alkothatja az ún. haeckelite típusú szerkezetet. Az Y-elágazások, tekintettel a kisszámú n-H gyűrű szükségességére egyaránt előfordulhatnak a magas hőmérsékletű előállítási módszerek alkalmazása esetén (pl. ívkisülés), valamint az alacsony hőmérsékletű, katalitikus (CVD) használatakor, ezzel szemben a haeckelite típusú szerkezetek és különösen a hengerspirál alakú szén nanocsövek az alacsony hőmérsékletű előállítási módszer, a katalitikus (CVD) típusú módszerek sajátosságai.

Elektromos ívben növesztett elágazások STM felvételeinek tanulmányozásával megállapítottuk, hogy az Y-elágazások növekedése során a szerkezeti hibák növekedési instabilitásokat okoznak a nanocsövekben, például könyökök alakulnak ki, vagy rövidtávon megváltozik a cső növekedési iránya. Amikor a növekedési fronton felhalmozódott hibák egy stabil Y-elágazás képződéséhez megfelelő számban és konfigurációban fordulnak elő, akkor bekövetkezik az elágazódás, amit rendszerint stabil növekedés követ.

Az Y-elágazásokkal kapcsolatos irodalmi és saját eredményeket egy áttekintő cikkben összegeztük 2004-ben.

A hengerspírályszerűen feltekert nanocsövek kísérleti vizsgálatában részben saját ötletek, részben irodalmi adatok alapján kísérleteket tettünk az ilyen geometriájú nanocsövek szelektív növesztésére. A szelektív növesztést nem sikerült megvalósítani, viszont nagyszámú kísérletből nyert adatok statisztikus feldolgozása megmutatta, hogy a menetemelkedés és külső átmérő alapján osztályokba sorolt nanocsövek előfordulásában bizonyos „stabilitási szigetek” figyelhetők meg, amelyekben jelentősen több nanocső esik mint másokba. Ezt összevetve azzal a nagyfelbontású transzmissziós mikroszkópiából (HRTEM) származó megállapításunkkal, hogy a hengerspírálók két csoportba sorolhatók: könyökökből felépülők és folyamatosan görbülő szénrétegekből felépülők, valamint a szerkezeti modellezés eredményeit is felhasználva, erős bizonyítékként fogadtuk el arra, hogy a folyamatosan görbülő szénrétegekből álló nanocsövek haeckelite típusú szerkezetek. Általánosítva ezt a képet, elsőként javasoltuk, hogy a jellemzően véletlenszerűen görbülő CVD szén nanocsövek olyan haeckelite szerkezetek, amelyek nem elég stabilak ahhoz, hogy a teljes növekedés alatt megtartsák az egy bizonyos haeckelite jellemző szerkezetet, ezzel szemben a hengerspírályszerű szén nanocsövek nagytöbbsége (a könyökökből felépülők kivételével) olyan haeckelite szerkezet, amely kellő stabilitással bír és megmarad az egész növekedés ideje alatt. Az irodalmi adatokkal megegyező módon, megfelelő katalizátorok alkalmazása esetén, a CVD nanocsövek mintegy 15% esik ebben a csoportba.

b) Szén nanocső kompozitok

Referált cikkek: [2], [33], [57], [58], [61], [69], [76], [103], [107], [108], [120], [140]

A szén nanocső polimer kompozitok előállításában mi is szembetalálkoztunk a mai napig nem teljesen megoldott nehézséggel: a szén nanocsövek kellő fokú diszperziója nélkül a szén nanocső adalék, kiváló mechanikai tulajdonságai nem, vagy csak kis mértékben adódnak át a kompozitnak, sőt a szén nanocsövek agglomerációja ronthatja is a kompozit tulajdonságait. Portugál együttműködő partnerekkel közösen egy méretarányosan csökkentett méretű, az iparban alkalmazottakkal azonos extrudert alakítottunk ki, ennek segítségével tanulmányoztuk a (hőre lágyuló polimer/nanocső) kompozit tulajdonságait egyfelől a bekeverés során alkalmazott nyírófeszültség függvényében, másfelől a keverési zónában töltött tartózkodási idő függvényében. Megállapítottuk, hogy az erőteljesebb keverés, illetve hosszabb keverési idő, javítja a diszperzió fokát, ugyanakkor

rontja az elektromos ellenállás értékeit, ami arra utal, hogy a nanocsövek feldarabolódnak.

Elsőként kezdtük el a szén nanocső/szilícium nitrid kompozitok vizsgálatát. A Si_3N_4 kerámiák, hőállóak és kopásállóak magas hőmérsékleten is, a jó elektromos vezetőképesség az alkalmazások egy új körét nyitja meg. Különböző módszereket (magasnyomású és plazma szinterelés) próbáltunk ki, illetve a magasnyomású szinterelés körülményeit egy olyan optimumát kerestük meg, amely egyfelől biztosítja a nanocsövek megmaradását a szerkezetben, másfelől jó nanocső/mátrix kötést eredményez. Megállapítottuk, hogy bizonyos körülmények között a nanocsövek „irányítják” a kerámia szemcsék átkristályosodását. Nanocső adalékolással sikerült jelentősen csökkenteni a kompozit ellenállását, viszonylag kis térfogat-százalékú nanocső adalék (5%) esetén a korom Si_3N_4 /nanocső Si_3N_4 kompozitok ellenállásának aránya mintegy *kétszázszoros*. Ugyanakkor megfelelő szintereléssel a mechanikai tulajdonságok nem romlanak le.

c) Porlasztásos pirolízis módszerrel növesztett szén nanocsövek

Referált cikkek és disszertációk: [7], [62], [71], [73], [74], [97], [104], [115], [117]

Ennek a növesztési módszernek fő előnye, hogy nem igényel előzetes katalizátor preparációt, így egyrészt kevesebb előmunkát igényel, másfelől, a növesztés folyamán változtatható a katalizátor koncentráció. Bár a porlasztásos pirolízis módszer alkalmazásának ötletét a szén nanocsövek növesztésére az irodalomból vettük jelentős hozzájárulást tettünk a módszer lehetőségeinek feltérképezésében, valamint a módszer alkalmazásában sajátos esetekben, így a mikrolitográfias módszerekkel kialakított hordozón, valamint közönséges homokon és kavicsokon történő növesztés terén. Továbbá elsőként alkalmaztuk ezt a módszert az egyfalú szén nanocsövek növesztésére. Ez utóbbi területen több cikk anyagának publikálásra való előkészítése folyamatban van.

d) Víz alatti elektromos ívben növesztett szén nanocsövek

Referált cikkek: [9], [44], [104], [115]

Sikeresen kidolgoztunk egy új módszert a szén nanocsövek víz alatti, váltóáramú elektromos ívben történő növesztésére. A víz alatti növesztés előnye, hogy ezáltal kiküszöbölhető a vákuumrendszer szükségessége, másrészt a szakaszos üzemű íves növesztés folyamatos üzeművé alakítható a váltóáramú ív alkalmazásával, mert a termék többé nem a katódon alakul ki, hanem „kimosható” az elektródák közül a vízzel. A nanocsövek minősége megegyezik a klasszikus, alacsony nyomású védőlégtérben növesztett termék minőségével: egyenes, mikronos hosszúságú, jól grafitizált nanocsövek képződnek. Ugyanakkor egy nehézséggel is szembetaláltuk magunkat, a termékben jelen van az elektródák porlódásából származó grafit, aminek a kielégítően szelektív kémiai kiküszöbölését mindeddig nem sikerült megoldanunk.

Ugyan ennek módszernek a keretében kipróbáltuk az átmenetifém sók oldatba vitelével a katalitikus növesztés lehetőségét is. Eddigi kísérleteink nem voltak kielégítően sikeresek.

2) Katalitikus úton előállított, módosított és funkcionizált szén nanocsövek vizsgálata mikroszkópos, röntgensugaras és elektrokémiai módszerekkel

a) Ionos besugárzás hatásai a szén nanocsövekre, összevetés a számítógépes szimuláció eredményeivel

Referált cikkek, könyvfejezetek és disszertációk: [28], [40], [49], [50], [67], [83], [85], [87], [127], [130], [137]

Atomi felbontású STM és STS mérésekkel kimutattuk, hogy az ionos besugárzás (Ar^+) nyomán jól azonosítható hibahelyek (alagútáram maximumok) jelennek meg a többfalú szén nanocsövek felületén. A hibahelyek környezetében megnövekedett állapotossűrűség jelentkezik a Fermi energiához közel. Ezek a megfigyelések kísérletileg igazolták a korábban csak elméleti modellek alapján rendelkezésre álló szimulációkat. A hőkezelés hatására a hibahelyeken ki-hőkezelődés volt megfigyelhető, és a Fermi szint közelében megfigyelt többletállapotok a Fermi szinttől távolabb tolódtak a hőkezelés hatására. A hordozóként alkalmazott HOPG felületén hasonló hibahelyek voltak megfigyelhetők, ezek összehasonlító STM és AFM vizsgálata megmutatta, hogy a hibák 90% elektronszerkezeti eredetű és mindössze csak 10% ténylegesen topográfiai deformáció.

A hibák környezetében, az atomi felbontású STM felvételeken szupperstruktúrákat mutattunk ki, ezek eredetére a szén nanocsövek sajátos elektronszerkezetén alapuló elméleti modellt dolgoztunk ki (részletesebben: 3.d pont).

Kimutattuk, hogy a 10^{15} cm^{-2} nagy Ar^+ amorfizálja mind a hordozót, mind a nanocsöveket. Az amorfizált szén nanocső felületéről, ellentétben a hibátlan szén nanocsövekkel, az STM-tű könnyedén eltávolít anyagot.

Kísérleteket végeztünk a „bucky-paper”, valamint az egyetlen szén nanocsőből álló rendszerek tulajdonságainak megváltoztatására ionos besugárzással. Megállapítottuk, hogy a „bucky-paper” minták esetében a dózis függvényében jelentkezik egy maximum az ellenállásban, amelyet ellenállás csökkenés követ. Az egyetlen, félvezető nanocsőből készült térhatású tranzisztorok ellenállása nő a besugárzással, ugyanakkor a kontaktusoknál fellépő Shottky gát magassága csökken.

b) STM, STS, AFM, XPS, TEM, HRTEM vizsgálatok funkcionizált szén nanocsöveken annak eldöntése érdekében, hogy a funkcionizálás folyamatos, vagy szigetserű?

Funkciós csoportokkal összekapcsolt szén nanocsövek.

Referált cikkek, könyvfejezetek és disszertációk: [17], [18], [40], [62], [71], [112], NANOGAS

A funkcionizált nanocsöveket szegedi partnereink (Prof Kiricsi Imre csoportja) állították elő. STM, TEM és HRTEM segítségével megmutattuk, hogy a kémiai funkcionizálás esetében, a golyós malomban végzett funkcionizálással ellentétben, a funkciós csoportok folyamatos rétegben borítják a szén nanocsövek felületét. Ez a külső burok elszigeteli a szén nanocsövet a légkörtől, ezért az ilyen csöveken mért STS spektrumokon karakterisztikusan jelentkezik a Van Hove szingularitások a légköri körülmények között végzett mérések esetében is. Ugyanakkor, a funkcionizálás

következtében, gyengül a nanocső/hordozó kölcsönhatás, ami ahhoz vezet, hogy csak nagy nehézségek árán lehet megfelelő STM/STS leképezési körülményeket elérni. Ennek illusztrálására megmutattuk, hogy egy nanolitográfias úton a hordozó felületébe vágott markerhez képest könnyen elmozdíthatók a funkcionizált szén nanocsövek.

A funkciós csoportokkal összekötött szén nanocső alakzatok STM-tű segítségével történő mozgatásával igazoltuk, hogy az egyes alakzatok úgy mozgathatók, hogy a nanocsövek egymáshoz viszonyított helyzete nem változik, ami azt mutatja, hogy az egyes csövek közötti kötések erősebbek mint az egész alakzatnak a felülettel való összesített kölcsönhatása.

A vizsgált funkcionizált szén nanocsöveket egy alkalmazott kutatási projekt, a NANOGAS keretében is alkalmaztuk. Ennek a projektnek a célja olyan szelektív gáz/gőz érzékelő kifejlesztése volt, amely képes kimutatni és „felismerni” a szobalevegőben jelenlévő gáznemű vegyi anyagokat. Megvalósítottunk egy prototípust, amely képes 5 féle vegyi anyag felismerésére.

Kísérleteink megmutatták, hogy az XPS módszer alkalmas a nanocsövek felületi összetételének kvantitatív jellemzésére, a különféle kezelések során bekövetkező kémiai összetételi változások követésére. A kis energiájú nitrogén és ammónia plazmában végrehajtott felületkezelések a nanocsövek legkülső felületi rétegét módosítják. A módosítás mértéke XPS módszerrel pontosan követhető, amit modellszámítások is megerősítenek. A beépült nitrogén többféle kémiai állapotban található a felületen. A kémiai állapotok pontos azonosítása XPS-sel nem végezhető el egyértelműen, mert a különféle, pl. $C\equiv N$ vagy $C-NH$ és $C-NH_2$ környezetben lévő nitrogén atomok közel azonos kémiai eltolódást mutatnak. Az eredmények publikálását kiegészítő mérések elvégzése után tervezzük.

c) Katalitikus úton (CVD) és víz alatti ívben növesztett szén nanocsövek összehasonlítása **Referált cikkek: [9], [115]**

Az ebben a témakörben végzett munka során megállapítottuk, hogy a vízalatti ívben növesztett szén nanocsövek azonos minőségűek, mint az alacsony nyomású gázatmoszférában, elektromos ívben növesztett szén nanocsövek. Azonban a folyamatban keletkező szén hagyma fürtök, valamint a grafit elektródák porlódásának melléktermékei miatt a részletesebb összehasonlításoktól a CVD és vízalatti ívben növesztett szén nanocsövek között eltekintettünk.

d) Szén nanocsövek elektrokémiai jellemzése **Referált cikkek: [51], [91], [141]**

Ezen a kutatási területen nehézségekbe ütköztünk a minta előállításterén. Az igen nehezen kezelhető probléma abból eredt, hogy a szén nanocsövek felületén található hibahelyeket szerettük volna minősíteni, abból a célból, hogy a lokális (STM, TEM) módszerek eredményeit összevegyessük egy globális módszer eredményeivel. Ehhez, úgy kell önhordó mintát előállítani a szén nanocsövekből, hogy a csövek külső felületét ne

zárjuk el az elektrolittól, például valamilyen kötőanyag alkalmazásával. Végül a Si alaplemezen vákuumban növesztett nanocső bevonatok elektrokémiai mérésekre alkalmasnak bizonyultak. Kémiaileg kevésbé aktív oldatokban (kénsav, perklórsav, kálium-perklorát) elektrokémiaileg kiváltható, számottevő változást az anyag nem szenved a -0.8, +0.8 V potenciál tartományban (telített kalomel referencia elektródra vonatkoztatva). Az impedancia mérések - a fenti oldott anyagokkal és potenciáltartományban, 0.001Hz és 100000 Hz között - nem utalnak valamilyen rendkívüli folyamatra. Látható, hogy az anionok természete nem befolyásolja az elektród impedanciáját, az oldat savassága azonban világosan hatással van mind az abszolút érték, mind a fázisszög nagyságára és frekvencia függésére. Ez összhangban áll azzal a várakozással, hogy a (proton+elektron) <--> hidrogén megfordítható reakció szerepet játszik az impedancia kialakulásában.

d) Szén nanocsővek katalitikus növesztése mikrotechnikai eszközökkel kialakított hordozókon.

Disszertáció: [62], NANOGAS

Sikeresen megvalósítottuk a szén nanocsővek szelektív, mintázat szerinti növesztését mikroelektronikai eszközökkel kialakított hordozókon. A legeredményesebbnek az 1.c. pontban tárgyalt porlasztásos pirolízis módszer adaptálása bizonyult erre a speciális feladatra. Biró LP MTA doktori disszertációján kívül máshol nem publikáltuk ezeket az eredményeket, mert ilyen típusú szenzorokat is alkalmaztunk az MTA-MEH megállapodás alapján finanszírozott NANOGAS projektben, amely a közönséges szobalevegőben működő, gáz/gőz-felismerő intelligens detektor kifejlesztését célozta.

d) Szén nanocső katalizátor hordozóként való alkalmazása.

A kutatás során elkerülhetetlenül jelentkező hangsúly eltolódások miatt, bár tervezve volt, ezzel a tématerülettel viszonylag keveset foglalkoztunk. Ilyen jellegű sikeres kísérletek folytak Szegeden a Prof. Kiricsi Imre csoportjában, de a tervezettekkel ellentétben, nem a jelen OTKA keretében.

3) Számítógépes szimuláció és modellezés alkalmazása a szén nanocső jellegű szerkezetek tulajdonságainak és a jellemzésük során fellépő kölcsönhatások teljesebb megértése érdekében

a) Nem hatszöges gyűrűket is tartalmazó szén nanoszerkezetek (spirálok, nyakláncok, stb.) szerkezetének és elektronszerkezetének vizsgálata

Referált cikkek, könyvfejezetek és disszertációk: [12], [19], [20], [24], [25], [39], [40], [42], [62], [67], [68], [71], [95]

A modellezés terén ez volt az egyik téma amelyre leginkább koncentráltunk annak köszönhetően, hogy a korábbi modellektől eltérő, teljesen új modellt dolgoztunk ki a szabályosan görbülő szén nanocső-szerű szerkezetekre (hengerspirálok és „nyakláncok”, azaz gyöngyszerűen egymás után sorakozó, grafit-szerű szerkezetű, gömbszerű szén nanoszerkezetek). Míg a korábbi modellek nem érintették azt a kérdést, hogy miért

épülnek be *nagyfokú szabályszerűséggel* nem hatszöges gyűrűk az alapvetően hatszögekből álló szerkezetbe, megmutattuk, hogy a grafénhoz hasonló módon létezhetnek ún. haeckelite felületek, amelyek a hatszögek mellett nem hatszöges gyűrűket is tartalmazhatnak és ezekből - ugyanolyan szabályok szerint, mint ahogyan az egyfalú nanocsövek „feltekerhetők” a grafénból – csőszerű objektum tekerhetők fel. Ugyanakkor, szemben az egyetlen grafénnal, a lehetséges haeckelite felületek száma nagyon nagy. A nem hatszöges gyűrűk következtében, a haeckelite csövekbe feszültségócok is beépülnek, amelyeknek tengely menti eloszlását a feltekerési vektor kiválasztása határozza meg. A feszültség relaxációja során a haeckelite csövek szabályos hengerspirálokká, nyakláncokká, illetve bonyolultabb alakzatokká alakulnak. Javaslatunk szerint, a katalitikus szén nanocső növesztés során a katalizátorszemcse felületén keletkező haeckelite borítás (csak hatszögeket tartalmazó, sík felület nem illeszthető gyűrődés nélkül egy gömbre) „kiválasztja” a gömbszerűnek tekintett szemcse méretének energetikailag leginkább kedvező haeckelite felületet. Ha ez a sajátos haeckelite elég stabil a szemcséről való leválás után is megőrzi jellegzetes szerkezetét, ami, szabályos nanoszerkezetet (spirál, gyöngysor) eredményez. Ha ez a feltétel nem teljesül, a leválás után a szerkezet változhat a különböző haeckelite szerkezetek között, ami a katalitikus szén nanocsövek esetében jellemző véletlenszerű görbülethez vezet. Megmutattuk, hogy az általunk javasolt haeckelite alapú spirálok energetikailag stabilak és elektronszerkezetük rendszerint félvezető jellegű.

b) Elméleti módszerek fejlesztése a gyengén kölcsönható rendszerek perturbációs leírására.

Referált cikkek: [29], [30], [52], [53], [54], [70], [92], [93], [94], [132], [134]

Az ebben a témában végzett munka hangsúlyosan metodikai jellegű volt és elsősorban azt célozta, hogy nagyszámú atomot tartalmazó rendszerek esetében is végezhesünk számításokat. Áttekintettük hogy miként javítható a perturbációs számítás hatékonysága a Hamilton operátor partíciójának hangolásával. Elsősorban olyan 0-ad rendű állapotok perturbációját vizsgáljuk, amelyek sok konfigurációt tartalmaznak. Kimutattuk, hogy a perturbációs számítás javítására korábban Feenberg által javasolt eljárás, atomi mérethez képest nagy (pl. nano-) rendszerekre nem használható, mert sérti az extenzivitás követelményét, ha az alrendszerek nem pontosan egyformák. Ismert közelítő módszerekre vizsgáltuk a kiterjedt rendszerek leírásában fontos tulajdonság az ún. méretkonzisztencia és extenzivitási kritérium teljesülését. Vizsgáltuk, hogy nagy méretű molekuláris rendszerekre végzett önkonzisztens Hartree-Fock számítások során milyen sűrűségmátrixszal célszerű elkezdni az iterációt. Megállapítottuk, hogy a Mezey-fele ADMA módszerrel felépített közelítő sűrűségmátrixok rendkívül alkalmasak erre a célra. Vizsgáltuk hogyan lehet a több mint kételektronos modell Hamilton operátorok esetére általánosítani a Hartree-Fock módszert. A módszertani fejlesztések eredményeképpen sikerült olyan számításokat végeznünk, amelyek akár 7 egyedi nanocsőből álló kötegek Van der Waals kölcsönhatásának feltérképezésére is alkalmasak voltak. Megállapítottuk, hogy a heterokirális cső-párok a legstabilabbak energetikailag, valamint tanulmányoztuk a stabil, kompakt kötegek képződésének energetikáját.

c) Első elveken („first principle”) és sűrűségfüggvényes módszerek alkalmazása kisméretű modell rendszerekre.

Referált cikkek: [45], [56], [57], [77], [90], [101], [119], [139], [142], [143]

Sűrűségfüggvényes (DFT) módszerrel tanulmányoztuk kis átmérőjű szén nanocsövek (CNT) elektromos sáv szerkezetét. Megállapítottuk, hogy a görbület hatására jelentős eltérések tapasztalhatók az egyszerű, a grafit diszperziójából zónahajtogatással („zone folding” ZF) kapható eredményekhez képest. A ZF-félvezető csövek tiltott sávjának szélessége (gap) az átmérő csökkenésével egy darabig nő, de szisztematikus ingadozást mutat az átlagos $1/d$ viselkedéshez képest. A gap 0.8 nm alatt elkezd csökkenni, a szigma-pi hibridizáció miatt. A ZF-fémes csövek esetében a nagy görbület miatt egy kis másodlagos gap nyílik. Egyedül a karosszék csövek fémességét nem befolyásolja a görbület. Szisztematikus vizsgáltuk az egyes tulajdonságoknak a görbülettől való függését 40 különböző kis átmérőjű nanocsőre, közöttük 14 királisra is. Nemrégiben fedezték fel, elsősorban Raman és TEM mérések alapján, hogy többfalú szén nanocsövek közepén időnként hosszú, lineáris szénláncok találhatóak. Sűrűségfüggvényes módszert alkalmazva írtuk le a lineáris szénlánc@egyfalú szén nanocső típusú rendszereket. A CNT és a lineáris szénlác között hibridizáció és töltéstranszfer lép fel, ami közös Fermi energiát és fémes viselkedésű rendszert eredményez. Ez elnyomja a Peierls dimerizációt. Egy ilyen szénlánc Raman-aktív módusának frekvenciájára az irodalomban kevés és ellentmondó adat található. Egy magas szintű számolás még pontosabbá tehető az erőállandók (tehát nem egyszerűen a frekvenciák!) megfelelő skálázása segítségével. Megmutattuk, hogy a szokásos skálázási eljárások ebben az esetben rossz eredményre vezetnek. Ennek oka a hosszútávú kölcsönhatások nem elhanyagolható volta. Bevezettünk egy új, általunk lineáris/exponenciális hibrid skálázásnak nevezett módszert, amellyel tovább javítva a sűrűségfüggvényes számítással kapott értékeket, meghatároztuk véges és végtelen hosszú lineáris szénláncok Raman aktív módusának frekvenciáját. Ennek segítségével értelmezni tudtuk a többfalú szén nanocsövek közepébe ágyazott lineáris szénláncra vonatkozó kísérleti eredményeket.

Vizsgáltuk a Van Hove szingularitások hatását a CNT-k Raman spektrumában jelentkező D sávra. Megállapítottuk, hogy abban az esetben, amikor a besugárzó, vagy a kibocsátott foton energiája megegyezik a Van Hove szingularitások energiájával a D sáv felerősödik. Vizsgáltuk a ^{13}C izotóp eloszlásának hatásait a dúsított szén nanocsövekben.

d) 3D hullámcsomag dinamikai módszer és analitikus számítások a szén nanocső típusú szerkezeteken zajló alagutazás tanulmányozására.

Referált cikkek: [21], [48], [121], [125], [135], [137]

Továbbfejlesztettük saját szoftverünket, amely alkalmas a hordozón elhelyezkedő nanoszerkezeteken történő alagutazás 3D szimulációjára és alkalmaztuk a mindkét végén zárt, hordozó nélküli rövid nanocsövön (elszigetelt kvantum pötty), végtelen hosszú, hordozón található nanocsövön, és egyik végén zárt „félvégtelen” nanocsövön az STM tüje alatt zajló alagutazás vizsgálatára. Megállapítottuk, hogy a fenti rendszerekben zajló folyamatokat az STM-tű/nanoszerkezet alagútköz határozza meg. A zárt csővég hatása leginkább abban mutatkozik meg, hogy zárt végről visszaverődő elektronhullám térben és időben oszcillációkat eredményez a hordozóba folyó alagútáramban. Ugyanezzel a

módszerrel vizsgáltuk az Y elágazásokon keresztül történő alagutazást is. Megállapítottuk, hogy a három ág találkozási tartományában az alagútáram 14%-kal meghaladja az ágakra jellemző értéket, ez a hatás a találkozási pont környezetében jellemzően „kiszélesedő” alagútcsatornának tulajdonítható.

A CNT-k STM mérésének értelmezésére az STM perturbatív elméletét alkalmaztuk. A két alagútcsatorna (tű-cső illetve cső-hordozó) Bardeen féle csatolási mátrixelemeinek összehasonlításából megállapítottuk, hogy az STM mérések folyamán a tű-nanocső alagútcsatorna dominál a nanocsövek leképezési mechanizmusában. Ennek ismeretében az STM tű – nanocső valamint az STM tű – hordozó csatolási mátrixelemek kiszámításából magyarázatot adtunk a nanocsövek STM mérésekben megjelenő látszólagos átmérőjének kialakulási mechanizmusára. Megállapítottuk, hogy a tű – cső távolság növekedésével az alagútcsatorna kiszélesedik, amely az STM laterális felbontóképessége romlásához vezet.

Új modellt dolgoztunk ki a szén nanocsöveken az atomi léptékű hibahelyek közelében az atomi felbontású STM felvételeken megfigyelhető szupersruktúrák keletkezésének megértésére. Megmutattuk, hogy a hibahelyekről szóródó és a bejövő elektronhullámok interferenciája felelős a mintázat kialakulásáért. Az interferencia során a Fermi ponttól távoli állapotok is szerepet játszanak, ezért a kialakuló mintázat függ az alkalmazott előfeszítéstől.

A projekt eredményei az alábbi disszertációk létrejöttéhez járultak hozzá

1 MTA Doktori disszertáció: Biró László Péter

3 PhD disszertáció: Koós Antal Adolf (*summa cum laude*, ELTE)

Márk Géza István (*summa cum laude*, FUNDP, Namur, Belgium)

Osváth Zoltán (*cum laude*, BME)

1 PhD disszertáció házivédés előtt: Tapasztó Levente (ELTE).