

Grafénre leválasztott aranyklaszterek stabilitása és elektronszerkezete

Tudományos Diákköri Konferencia

Guba Márton

Témavezető: Dr. Höltzl Tibor
Furukawa Electric
Technológiai Intézet
nanoanyagtudományi csoportvezető

MTA-BME Számítógépvezérelt
Kémia Kutatócsoport
tudományos munkatárs



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
2021

Előszó

A fém nanorészecskék és klaszterek a nanotechnológia kiemelten kutatott anyagai közé tartoznak, mert a makroszkopikus mérettartományban tapasztaltakhoz képest igen eltérő fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezen anyagokra a tömbi formájukénál jelentősen nagyobb felület-térfogat arány jellemző, emiatt például gyakran nagy reaktivitásúak és jó katalizátorok. Ilyenek az arany nanoklaszterek is, melyek az elmúlt évtizedekben kiemelten fontossá váltak. A kutatások rámutatnak például arra, hogy szén-monoxid oxidációs és szén-dioxid redukációs folyamatokban kiváló katalizátorok [1]. Az egyrétegű grafit a grafén és a belőle kivágott szalag vezető, illetve félvezető tulajdonságokat mutat, flexibilis és kémiailag ellenálló [2], ígéretes hordozója lehet az előbb említett aranyklasztereknek.

TDK munkám során kis aranyklaszterek és lehetséges hordozójuk, grafén, illetve grafén nanoszalag alkotta rendszerek viselkedését modelleztem sűrűségfüggő elméleten alapuló kvantumkémiai számításokkal. A kutatás során először különböző nem-lokális részt is tartalmazó sűrűségfüggő leírások segítségével az említett két komponens (klaszter és hordozó) közötti kölcsönhatás leírásában a hosszútávú, diszperziós kölcsönhatás szerepét vizsgáltam grafén hordozót tartalmazó modellrendszeren. Szakirodalom és referenciaszámítások segítségével, kvantitatív összehasonlítások után a megfelelő módszert kiválasztva grafén nanoszalag hordozóra és aranyklaszterekre végeztem el ugyanezen számításokat, majd összehasonlítottam a két esetet, vizsgálva az eltérő hordozók adta különbségeket. Ezek után két érdekes és a vizsgált szerkezeteket jól reprezentáló modellrendszert választottam ki és részletes számítások segítségével vizsgáltam az elektronszerkezetüket. Végül ezen a két példán keresztül szemléltettem, hogy a klaszterek hogyan befolyásolják a grafén nanoszalagban, annak két vége közé kapcsolt feszültségkülönbség hatására lezajló elektrontranszport folyamatokat.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Szakirodalmi összefoglaló	2
2.1. Vizsgált szerkezet alapvető jellemzői	3
2.2. Kvantumkémiai módszerek	7
2.2.1. A sűrűségfüggvény-elmélet alapjai	7
2.2.2. Diszperzió-korrekciók	10
2.2.3. Bázisfüggvények és tulajdonságaik	13
2.3. Az elektrontranszport mikroszkopikus modellezése	15
2.3.1. Skálahosszak, klasszikus, kvázi-klasszikus leírásmódok	15
2.3.2. A mezoszkopikus elektrontranszport elméleti alapjai	17
3. Módszerek, számítások menete	19
3.1. Klaszterek és hordozó kölcsönhatásának vizsgálata	20
3.1.1. Geometriaoptimalizálás	20
3.1.2. Elektronsűrűség-különbség, Bader-analízis	21
3.2. Elektronszerkezeti számítások	23
3.2.1. Teljes és projektált állapotsűrűség	23
3.2.2. Sávszerkezet	24
3.3. Elektrontranszport szimulációja	24
4. Eredmények és értelmezésük	25
4.1. Klaszterek és grafén hordozó kölcsönhatása	28
4.1.1. Kölcsönhatási energia és klaszter-hordozó távolság	28
4.1.2. Elektronsűrűség-különbség és Bader-analízis	36
4.2. Klaszterek és grafén nanoszalag hordozó kölcsönhatása	40
4.2.1. Sávszerkezet	42
4.2.2. Teljes és projektált állapotsűrűség	48
4.3. Transzportszámítások	52
4.3.1. Elektrontranszport grafén nanoszalagban	52
4.3.2. Elektrontranszport klaszter és grafén nanoszalag alkotta rendszerben	54
5. Összefoglalás, kitekintés	57

1. Bevezetés

Manapság a változatos szilárdtestfizikai és kvantumkémiai szimulációs módszereknek jelentős szerepe van a nanotechnológiában. Különböző anyagok tervezésekor, fizikai és kémiai tulajdonságaik, adott környezetben való viselkedésük vizsgálatakor fontos, hogy a kísérleti mérések kiegészüljenek számítási eredményekkel. Ezek elősegítik gyakran a nemtriviálisnak mondható jelenségek értelmezését, összetett rendszerek működésének megértését. Többek között ilyen komplikált rendszer a TDK dolgozatom fő tárgya: grafénra, illetve grafénból kivágott nanoszalagra, mint hordozóra leválasztott arany nanoklaszter. Vizsgálatuk egyáltalán nem öncélú, a szakirodalom számos esetben tanúsodik arról, hogy alkalmazásuk ígéretes lehet például a spintronika [3] vagy a biológiai szenzorok területén [4]. A különböző méretű nanoklaszterek fontos szerepet töltenek be egyes kémiai reakciókban is, mint katalizátorok, rendkívül jó katalitikus tulajdonságaiknak köszönhetően. Például az arany nanoklaszter a szén-monoxid oxidációját már -70 °C körül katalizálja [1], a legújabb eredmények szerint kiváló elektrokémiai metanol-oxidációs katalizátor lehet [5], amit metanol üzemanyagcellában lehet alkalmazni. Újabb kutatások szerint szén-dioxid redukcióra is alkalmas. Az aranyklaszterek gázfázisban (nagyvákuumban molekulásugárként), méret-szelektálva előállíthatóak, ami a tiszta és jól definiált körülmények közötti vizsgálatukat teszi lehetővé [6]. A Leuveni Egyetemen Prof. Ewald Janssens kutatócsoportja sikeresen leválasztotta ezen klasztereket grafénra [7]. A különböző méretű aranyklaszterek és grafén közötti kölcsönhatásról, illetve ezen rendszerek elektronszerkezetről és elektrontranszport tulajdonságairól viszonylag kevés információ áll rendelkezésre [8], [9], [10]. Ráadásul a háromból két irányban véges méretű nanoszalag (nanoribbon) és az említett klaszterekből álló rendszerekről még kevesebbet tudunk, a [11], [12], [13] és [14] források csupán a nanoszalag szerkezeti, elektronszerkezeti, illetve transzporttulajdonságairól számolnak be, az aranyklaszterekkel kölcsönható rendszerek jellemzőiről nem. A nanoszalag egydimenziós tulajdonsága miatt ideális elektrontranszport modellezésére, ráadásul méretével (szélességével) változnak elektronszerkezeti tulajdonságai (így várhatóan a szalag és klaszter alkotta rendszeré is), melyek így jól kontrollálhatóak, emiatt technológiai szempontból is ígéretes hordozóról van szó. Kutatási témám fő célja alapvetően az aranyklaszter és grafén nanoszalag alkotta rendszer tanulmányozása és az említett tulajdonságok alapos és szisztematikus vizsgálata.

A dolgozat megszületéséhez vezető munka során a grafén nanoszalag és a nanoklaszterek kölcsönhatásának és elektronszerkezetének, valamint transzporttulajdonságainak vizsgálatára alkalmas módszereket és szoftvereket adoptáltam (sűrűségfüggvény-elméleten alapuló GPAW és OpenMx szoftverek, valamint atomi szimulációs környezet kombinálása).

Ezek segítségével vizsgáltam kis aranyklaszterek grafénnel és "karosszék" szimmetriájú grafén nanoszalaggal való kölcsönhatását, ennek során a kötési energiákat és a molekulák közötti egyensúlyi távolságokat számítottam ki a diszperziós kölcsönhatást is figyelembe véve. Az elektronszerkezet vizsgálatokor a grafén nanoszalag és a klaszterek közötti töltéstranszfer tanulmányozása érdekében elektronsűrűség-különbség képzést, illetve úgynevezett *Bader-analízist* [15] végeztem. Ezen kívül az említett komplexek sáv szerkezetét, energiatérbeli teljes és atomokra, illetve atomi pályákra vonatkoztatott állapotsűrűségét határoztam meg és ábrázoltam. Végül a transzportszámítások segítségével a rendszerek olyan transzporttulajdonságait számítottam ki, mint például az áram-feszültség karakterisztika és az energiatérbeli transzmissziós függvény.

A dolgozat felépítése jórészt követi az előzőekben leírt lépéseket. A bevezetés után először a dolgozatomban alkalmazott módszerek elméleti háttérét tekintem át a 2. fejezetben. Ennek során összefoglalom a vizsgált rendszerek alapvető jellemzőit, majd a számításoknál használt módszerek elméletét veszem át, kicsit bővebben kifejtve a diszperziókorrekciókra vonatkozó ismereteket. Ezek után a számítások menetét, fontosabb technikai részleteit összegzem a 3. részben, kitérve egyes, specifikusabb lépésekre is, melyek végrehajtása a szimulációk fontos része volt. Ezen két rész teljes egészében az alkalmazott módszerekre és vizsgált rendszerekre vonatkozó szakirodalmi információk összefoglalását tartalmazza. A 4. fejezetben pedig az előző bekezdésben vázolt számításaim során kapott eredményeket jelenítem meg és értelmezem. Itt minden alfejezet elején összefoglalom röviden a szakirodalomban fellelhető releváns információkat, ám fontos hangsúlyozni, hogy az ezután feltüntetett eredmények kizárólag a saját kutatásomhoz tartoznak. Végül az utolsó, 5. részben dolgozat legfontosabb eredményeit foglalom össze és a kutatás folytatásának lehetőségeit ismertetem.

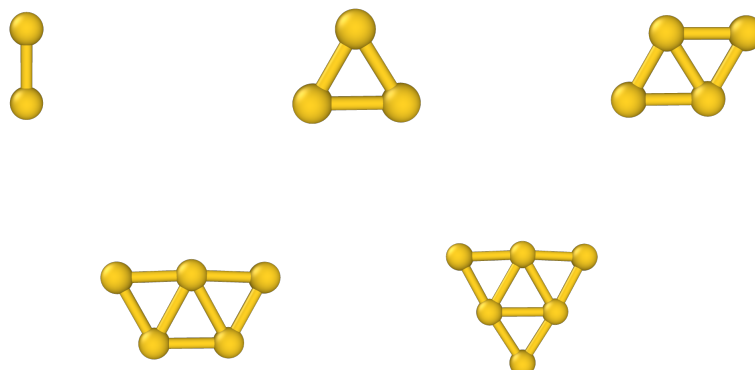
2. Szakirodalmi összefoglaló

A dolgozatban tárgyalt szerkezetek úgynevezett *arany nanoklaszterekből* (gold nanocluster) és *grafénból*, illetve *grafén nanoszalagokból* (graphene nanoribbon) álltak. A következőkben néhány mondatban összefoglalom ezen elemek alapvető jellemzőit, melyek az eredmények megértéséhez szükségesek, valamint megindokolják a számítások menetének mikéntjét és alapvető lépéseit.

2.1. Vizsgált szerkezet alapvető jellemzői

Fém nanoklasztereknek a néhánytól, az akár több száz, adott típusú (tisztá), illetve különböző típusú fématomokat (adalékolt) tartalmazó struktúrákat nevezik. Ezen objektumok mérete tipikusan az atomi mérettartománytól egészen a nanométeres méretskálába eshet. Viselkedésük vizsgálata eltérő környezetben az utóbbi évtizedekben vált igazán aktívvá köszönhetően érdekes tulajdonságaiknak: változatos szerkezetű struktúrák, különleges, gyakran zárt elektronszerkezet, nagy termodinamikai stabilitás, eltérő mágneses viselkedés, speciális reaktivitás és még lehetne sorolni. A klaszterek a kvantum-bezárás jelensége miatt a szilárdtest fizikában jól ismert folytonos sávok helyett kvantált energiaszintekkel rendelkeznek és felületi plazmonjaik sincsenek. Az egyik fontos kutatási irány az elektronszerkezetük tanulmányozása és különféle, alapvetően fenomenologikus elméleti modellek kidolgozása viselkedésük leírására [16]. Ezek közül egy érdekes példa az úgynevezett *héjmodell*, melynek lényege, hogy a nanoklaszterek elektronszerkezete kvalitatív módon modellezhető egy adott profilú potenciálba zárt, nemkölcsonható elektronok problémáját megoldva. Ekkor a manapság szintén népszerű *kvantumpöttyök* esetéhez hasonlóan diszkrét energiaszinteket lehet kapni. Adott típusú atomokból álló klaszter, de akár adalékolt klaszter esetén is a kapott energiaszintek betöltésének vizsgálatával megérthető például, hogy egyes, n darab atomból álló klaszterek termodinamikailag miért stabilabbak társaiknál (itt is, ahogy a magfizikában, megjelennek az úgynevezett *mágikus számok*, melyek alapvetően a zárt elektronszerkezethez kapcsolódnak).

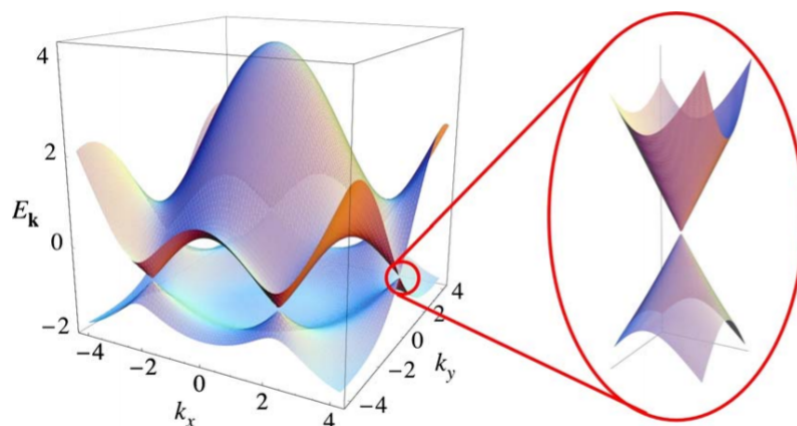
A számítások során, 2, 3, 4, 5 és 6 aranyatomból álló, kis nanoklasztereket vizsgáltam. A két utóbbi esetben már mások által elvégzett geometria-optimalizálásból kapott kiindulási geometriát használtam [17]. A molekulákat, a számításokban alkalmazott valós térbeli cellákkal együtt az 1. ábra szemlélteti. Minden geometria ábrázolásához az OVITO nevű ingyenesen letölthető programot használtam [18].



1. ábra. Számítások során vizsgált arany nanoklaszterek geometriája.

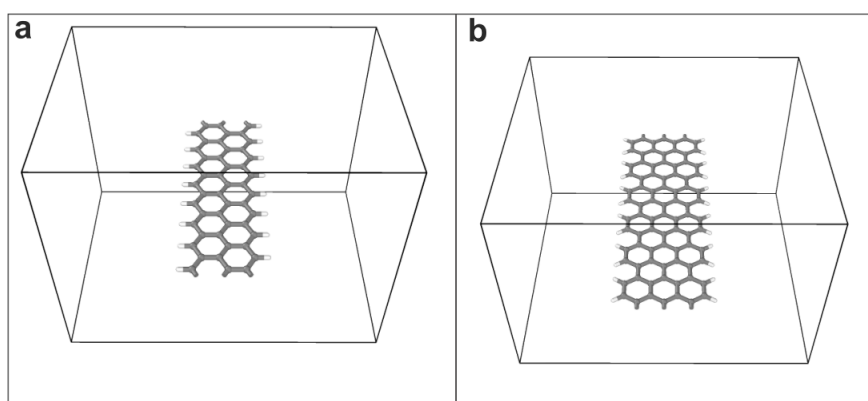
A páratlan számú atomból álló arany nanoklaszterek elektronszerkezete nyílt, azaz párosítatlan elektront tartalmaz, így a számítások során a *spin-polarizáció* fontosságát is vizsgálni kellett, különösen az elektronszerkezeti- és transzport-szimulációk esetén .

A hordozó, mellyel kölcsönhat a nanoklaszter, a grafén, illetve a grafén nanoszalag. A grafén, mint különleges, kétdimenziós anyag vizsgálata a nanotechnológia és anyagtudomány igazán felkapott témájává vált az elmúlt két évtizedben. Talán a legismertebb tulajdonsága a benne lezajló elektrontranszport folyamatokhoz kötődik: különleges elektronszerkezetének köszönhetően az elektron-, illetve lyukvezetése úgynevezett *tömeg nélküli Dirac-fermionokkal* (massless Dirac-fermions) modellezhető [19]. Ez annak köszönhető, hogy az első Brillouin-zóna (a hullámszám térbeli Wigner-Seitz cella) K és K' pontjai környezetében a diszperziós reláció nagyon jó közelítéssel lineáris és a tiltott sáv szélessége zérus, ezt szemlélteti a 2. ábra.



2. ábra. Grafén diszperziós relációja a Dirac-ponttal. Forrás: [19].

A grafén nanoszalag az egyrétegű grafitsíkból kivágott darab. Megkülönböztethető "egydimenziós" nanoszalag, mely a grafén síkjában található bázisvektorok által meghatározott irányok közül valamelyikben véges, a másikban végtelen hosszú, illetve "nulla dimenziós", mely mindkét irányban véges méretű. A dolgozat során az előbbivel, tehát az egydimenziós nanoszalaggal dolgoztam. A grafén sík feldarabolásánál két "kristályvonal" adott, eszerint a nanoszalagokat úgynevezett "*cikcakk*" és "*karosszék*" típusúak közé sorolhatjuk. A számításaim során "*karosszék*" típusú szalagokkal dolgoztam (a "*cikcakk*" típusúak anti-ferromágnesesek így a számítások során a konvergenciafeltételeket nehezebb kielégíteni [20]), mindkét típusúra mutat példát a 3. ábra.



3. ábra. a) "*Cikcakk*" szimmetriájú grafén nanoszalag. b) "*Karosszék*" szimmetriájú grafén nanoszalag.

Érdeemes még megemlíteni, hogy a nanoszalagok végén a szénatomok nyílt kötéseit hidrogénatomokkal lettek lezárva. Ha az említett kötések lezáratlanul maradnak, a rendszer

termodinamikailag instabilis lesz, a felületen megkötődő atomok/molekulák preferálják ezen szénatomokhoz való kötődést [21] vagy pedig a nanoszalag szélén átrendeződnek az atomok [22], ráadásul a lezáratlan kötések nehézkessé teszi a számításokat. Már intuitív megfontolásokból is következik, hogy a nanoszalagok véges mérete miatt elektronszerkezeti tulajdonságaik eltérhetnek a kétdimenziós anyagokétól, ahogy ezt a dolgozatom 4. részénél részletesen bemutatom. Ha a grafén síkból kivágunk egy véges szélességű darabot a kvantum-bezárttság jelensége lép fel, az eddig félfémként viselkedő rendszertől félvezető-illetve vezető tulajdonságok várhatóak [23]. Már szoros-kötésű közelítéseken alapuló számolásokból is meg lehet mutatni, hogyha a karosszék típusú nanoszalag szélességét jellemző szénatomláncok $n + 1$ száma 3-al osztható, a tiltott sáv szélessége zérus, ha nem véges lesz [13]. A széleken található szénatomok lógó kötéseikhez (nemkötő vegyértékelektronok) kapcsolódó hidrogénatomok a sáv szerkezetet is módosítják, félvezető esetén indirekt tiltott sávból a Γ -pontnál megjelenő direkt tiltott sáv lesz a jellemző, erről például a [24] forrás nyújt bővebb információt.

A számítások során úgynevezett *szupercellaként* definiáltam a geometriákat, mely azt jelenti, hogy az adott rendszer egy előre megadott, véges méretű (cella vektorok által meghatározott), üres részeiben vákuumot tartalmazó téglatestbe volt foglalva. A szupercellára lehet *periodikus határfeltételt* használni, melynek lényege, hogy a számítások során a szimulációs program úgy kezeli a rendszert, mintha az a tér három irányában periodikusan, végtelen sokszor ismétlődne. Ezzel lehet például megőrizni az eredeti probléma szimmetriáit vagy biztosítani a termodinamikai határeset teljesülését. Természetesen előfordulhat olyan eset, ahol a valóságban a tér három irány közül csak kettő vagy egy irányba periodikus a rendszer, ilyenkor a nem-periodikus irányban fellépő kölcsönhatás elkerülése érdekében megfelelő méretű vákuumot kell a nem-periodikus irányban alkalmazni. A periodikus határfeltételek közül a legelterjedtebb, mikor a rendszer széle "önmagával" van ciklikusan összekötve, így a véges határok okozta nehézségek kiküszöbölhetőek. Periodikus számítások esetén a rendszer valamilyen fajta translációs szimmetriával fog rendelkezni, aminek természetes következménye, hogy egy adott kvantummechanikai probléma megoldásaiban kapott állapotokat leíró függvényekben periodikus tagok jelennek meg és ezen állapotokat jellemző kvantumszámok a *hullámszámok lesznek*. Ekkor érdemes nemcsak a valóstérbeli, hanem a hullámszámterbeli rendszert is, vagyis a *Brillouin-zónát* [25] tekinteni. Bármilyen mennyiség hullámszámterbeli értékeinek meghatározása egy megfelelő rácson való mintavételezést jelent. Ezen rács megválasztásánál általában vagy csak a Brillouin-zóna origóját, a Γ -pontot vagy az úgynevezett *Monkhorst-pack* sémát (különböző faktorokkal súlyozott speciális k-pontok, melyek szimmetriaműveletekkel nem vihetőek át önmagukba) használják [25]. A választáskor a rendszer valós térbeli szimmetriáit is érde-

mes figyelembe venni. Például a nanoszalag a tér három iránya közül az egyikben diszkrét eltolási szimmetriával rendelkezik, így a megfelelően definiált periodikus határfeltétel mellett az említett irányban érdemes nagy számú k -pontot definiálni a mintavételezéshez (a Brillouin-zónában a mennyiségek ebben az irányban változnak a leggyorsabban). Az sem mindegy, hogy a cél a rendszer elektronszerkezetének vizsgálata vagy másfajta számítási típusról van szó. Ha olyan mennyiség kiszámolása a cél, ami más, elektronszerkezettől függő mennyiségek különbségeként adható meg (például a később bemutatott kölcsönhatási energia), az nagy valószínűséggel már kevés számú k -pontra is konvergálni fog. A továbbiakban rátérek azon módszerek elméleti alapjaira, melyeket a számítások során felhasználtam.

2.2. Kvantumkémiai módszerek

Kutatásomnál kvantumkémiai módszereket alkalmaztam. A következő részben ezen módszerek, a számítások eredményeinek értelmezéséhez szükséges elméleti alapjait ismertetem.

2.2.1. A sűrűségfunkcionál-elmélet alapjai

A számítások során az első közelítésként rögtön nem-relativisztikusnak kezelhető a kvantummechanikai probléma, a négykomponensű, relativisztikus Dirac-egyenlet helyett a Schrödinger-egyenlet megoldása írja le a magok és elektronok állapotát, a relativisztikus hatásokat egy, az atomtörzsre (atommag+törzselektronok) illesztett effektív potenciállal veszik figyelembe. Továbbá a vizsgált probléma időfüggetlennek tekinthető, tehát az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet megoldására van szükség, mely a rendszer Hamilton-operátorának meghatározásával kezdődik. Ezután egy megfelelő bázison ki kell fejteni az operátort, mely a jól ismert, atommagok, illetve elektronok kinetikus és potenciális energiáját leíró tagokból áll. A potenciális energia tag a magok és elektronok alkotta rendszer alkotóelemei között ható Coulomb-kölcsönhatásból adódó járulékot jelenti. Létező fizikai probléma esetén a Hamilton-operátor hermitikus, tehát a sajátértékek valósak. Nem-triviális rendszereknél az időfüggetlen eset megoldása lépéseinek végrehajtása általában bonyolult feladat, hiszen alapvetően egy kölcsönható soktestproblémáról beszélünk. A kvantumkémiai módszerek, melyek segítségével numerikusan kivitelezni lehet a számításokat, két nagy családba oszthatóak: hullámfüggvény-alapúakba és elektronsűrűség-alapúakba. Mindkét módszer családját az imént említett közelítésen (időfüggetlen probléma a stacionárius Schrödinger-egyenlettel leírva) kívül még egy nagyon fontos másikon is alapul: az úgynevezett *Born-Oppenheimer közelítésen* [26], melynek lényege, hogy az atommagok és az elektronfelhő mozgása szétválasztható. Ez intuitíve belátható arra alapozva, hogy az

elektronok tömege nagyságrendekkel kisebb, mint magoké, így előbbiek "végtelen" gyorsan lekövetik utóbbiak esetleges mozgását. Számolásaim során az elektronsűrűség-alapú módszerek legismertebbikét, az úgynevezett *sűrűségfunkcionál-elméletet* (Density Functional Theory - DFT) használtam, a következőkben ennek lényegét foglalom össze röviden. A DFT módszerek azon állításon alapszanak, miszerint egy külső potenciálba helyezett, adott számú elektront tartalmazó rendszer állapotát a rendszer elektronsűrűsége egyértelműen meghatározza. Ezen állítást fogalmazza meg és bizonyítja be precízen nemdegenerált, alapállapotú elektronsűrűsége az első *Hohenberg-Kohn tétel* [27]. A módszer nagy erőssége a hullámfüggvény-alapú metódusokhoz képest, hogy N objektum esetén, valós, háromdimenziós térben egy $3N+1$ (általánosan a t időt is figyelembe véve) változóval bíró skalárfüggvényt használ a komplex hullámfüggvények helyett. Emiatt a módszer számítási igénye sok esetben kisebb, mint a hullámfüggvény-alapúaké, de a megőrzi "ab initio" mivoltát, azaz csupán általános, kvantummechanikai megfontolásokon alapul, így általában pontos eredményeket szolgáltat. A második Hohenberg-Kohn tétel [26] alapján a rendszer E_{tot} teljes energiája meghatározható a ρ elektronsűrűség funkcionáljaként:

$$E_{tot} = E[\rho]. \quad (1)$$

Az energia a következő tagok összegeként fejthető ki:

$$E[\rho] = K[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{nn}[\rho] + V_{ne}[\rho], \quad (2)$$

ahol K az elektronok és magok kinetikus energiáját tartalmazza, V_{ee} az elektronok, V_{nn} a magok, V_{ne} pedig a magok és az elektronok közötti kölcsönhatásból adódó járulék.

A második Hohenberg-Kohn tétel - melynek lényege, hogyha ismert az alapállapot elektronsűrűsége, akkor az ahhoz tartozó teljes energia az összes létező közül a legkisebb - lehetőséget ad variációs módszerek használatára. Egy DFT számításkor általános esetben a rendszer kiindulási elektronsűrűségét variálják *önkonzisztens* módon, amíg az adott fizikai mennyiségre (általában energia) nem teljesül a megadott konvergenciakritérium. Ezen számításokat írják le az úgynevezett *Kohn-Sham egyenletek* [27], melyekben az elektronsűrűséget az úgynevezett φ_i *Kohn-Sham-pályákból* építik fel:

$$\rho(r) = \sum_i \varphi_i^*(r) \cdot \varphi_i(r) \quad (3)$$

A pályákra, mint állapotokra az alábbi, önkonzisztens módon megoldva a sajátértékproblémát megkaphatóak a sajátértékek (energia) és sajátállapotok (pályák):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + v_{eff}(r) \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad (4)$$

ahol ϵ_i az i -edik pályához tartozó *Kohn-Sham-energia*, v_{eff} pedig tartalmazza a különböző kölcsönhatások adta energiajárulékokat az előzőekhez képest némileg módosított formában [26]. A Kohn-Sham-pályák és -energiák fizikai tartalma vitatott, kivéve, ha a korrelációt leíró funkcionál alakja egzaktul ismert (a probléma egzaktul megoldható), ekkor a legmagasabban betöltött pálya energiája az úgynevezett *ionizációs energia* (egyébként minden fizikai mennyiség az elektronsűrűségből származtatható).

A (2) összefüggésben szereplő funkcionálok közül az elektron-elektron kölcsönhatást leíróban megjelenő E_{xc} kicserélődési-korrelációs funkcionál egzakt alakja nem ismert, emiatt különböző közelítéseket szoktak alkalmazni. Első lépésként a funkcionált felbontják egy $E_x[\rho]$ *kicserélődési* és egy $E_c[\rho]$ *korrelációs* tagra:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]. \quad (5)$$

A homogén elektrongáz E_x^{uni} kicserélődési funkcionáljának egzakt alakja az alábbi módon írható fel:

$$E_x^{uni}[\rho] = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr. \quad (6)$$

Azon számításokat, ahol a kicserélődésből adódó járulékot ezzel közelítik, *lokális sűrűségközelítésen* (Local Density Approximation - LDA) alapuló módszereknek nevezik. A korrelációt egyes esetekben elhagyják vagy valamilyen alakban közelítik, itt viszont lényeges, hogy az elektronsűrűség térbeli változásait nem veszik figyelembe (ez például egy molekula esetén elég durva feltételezés, így a pontossága erősen megkérdőjelezhető). Az LDA-n lépnek túl az úgynevezett *általánosított gradiens közelítések* (General Gradient Approximation - GGA), melyek az elektronsűrűség változását annak elsőrendű gradiensével veszik figyelembe. Ezt finomítják tovább a meta-GGA funkcionálok, melyekben magasabb rendű deriváltak is megjelennek. Ahogy nő a figyelembe vett deriváltak száma, úgy nő a pontosság, ám a számítási igény is! Ráadásul egy GGA funkcionál kielégítő pontosságú lehet adott probléma esetén, így nem egyértelmű a meta-GGA funkcionálok dominanciája. Léteznek továbbá úgynevezett *hibrid funkcionálok* is, melyek az egyelektron közelítésben egzakt Hartree-Fock kicserélődési- és a DFT kicserélődési-korrelációs funkcionál valamely kombinációját tartalmazzák. Az imént említett módszerek nagy részénél megjelenik kevés számú empirikus paraméter is, melyeket általában illesztésből úgy határoznak meg, hogy

adott fizikai mennyiség (például képződéshő) mérésekből kijött értékét a lehető legjobban közelítse. A számításaim során alapvetően az úgynevezett *Perdew–Burke–Ernzerhof-funkcionált* (PBE) használtam [28], mely különösen érdekes, mert nem tartalmaz empirikus paramétert. A funkcionál alakja a következő:

$$E_{xc}^{PBE}[\rho] = \int \rho \epsilon_x^{uni}(\rho) F_{xc}(s, \xi, r_s) d\rho, \quad (7)$$

ahol $\epsilon_x^{uni}(\rho)$ a szabad elektrongáz kicserélődési energiája, $F_{xc}(s, \xi, r_s)$ pedig az előbbit moduláló erősítési faktor, melynek alakja $\xi = 1$ és $r_s \rightarrow 0$ esetben (nagy elektronsűrűségű határeset):

$$F(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}. \quad (8)$$

Itt $\mu \approx 0.21951$ és $\kappa \approx 0.804$ dimenziótlan faktorok. További, nem-elsőrendű kölcsönhatások figyelembevétele is fontos lehet. Ilyen például a *diszperzió*, melyet leíró funkcionálok alapvető tulajdonságait és alkalmazhatóságukat tárgyalom a következő alfejezetben.

2.2.2. Diszperzió-korrekciók

Korábbi számítások megmutatták, hogy fém részecskék/klaszterek, valamint grafén kölcsönhatásánál a diszperziós erők fontos szerepet játszanak [29]. A gyakorlatban a kölcsönhatás leírása során a rendszer töltésfluktuációi korrelációját adott rendig közelítik. Számításaimban a diszperzió korrekcióként szolgáló sűrűség-funkcionálok két nagy csoportját használtam: a Grimme és kollégái által kidolgozott DFT-D korrekciókat és az ezektől elviekben különböző nem-lokális sűrűség-funkcionálok (non-local DF) családját. Elsőként a hagyományos, DFT számításokhoz közelebb álló nem-lokális sűrűség-funkcionálokról lesz szó.

Nem-lokális sűrűség-funkcionálok A sűrűség-funkcionálokat tekintve különösen elterjedtek a már említett elektronsűrűségben fél-lokális GGA módszerek, ezek azonban nem minden esetben alkalmasak az adott rendszer leírására. Ilyenre példák felületkémiai- és fizikai problémák vagy a jelen dolgozatban vizsgált rendszerek esetén fontos szerepet játszó nem-lokális, diszperziós kölcsönhatások. A van der Waals-féle kölcsönhatások leírásának egyik módja a GGA funkcionáloknál térben kiterjedtebbek használata. A számításaim során ezek közül a (revPBE)vdW-DF [30], vdW-DF2 [31], optB88-vdW [32], C09-vdW [33] és BEEF-vdW [34] neveket használtam.

A nem-lokális sűrűség-funkcionálok esetén két megközelítés elterjedt: az egyik, hogy az analitikusan nem ismert kicserélődési-korrelációs funkcionál nem-lokális alakját közelí-

tésekkel, perturbáció-számítással határozzák meg úgy, hogy az így kapott funkcionállal számolt eredmények bizonyos feltételeknek megfeleljenek. Diszperziós kölcsönhatás esetén a legintenzívebben vizsgált mennyiségek az atomok/atomcsoportok/molekulák közötti egyensúlyi távolságok és a van der Waals kölcsönhatással szoros összefüggésben álló hidrogénkötés (H-kötés) energiája. A másik irányvonal a kicserélődési-korrelációs funkcionál alakjának meghatározása manapság valamilyen népszerű, illesztési módszerrel, például az általam használt BEEF-vdW esetén gépi tanulással, ahol nagy mennyiségű adatot beadva optimalizálják a funkcionál alakját. Utóbbin kívül az első módszert követi az összes. A nem-lokális funkcionálok felírhatóak a következő alakban:

$$E_{xc} = E_x + E_c^0 + E_c^{nl}, \quad (9)$$

ahol E_c^0 is nem-lokális, de tartalmazza a lassan változó elektronsűrűségű határesetet, míg E_c^{nl} a tisztán nem-lokális korrelációt írja le, melynek explicit alakja:

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'. \quad (10)$$

Itt $\rho(\mathbf{r})$ és $\rho(\mathbf{r}')$ a már jól ismert elektronsűrűségek, $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ pedig általános esetben csak $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$ -től függő függvény (úgynevezett kölcsönhatási mag). A perturbációszámítással kiszámított funkcionálok esetén E_c^{nl} -t válaszelméleti megközelítésekkel határozzák meg. A nem-empirikusan felírt funkcionálok alapvetően a $E_x + E_c^0$ tag kiszámításában különböznek. A vdW-DF funkcionál esetén a 2.2.1 részben már tárgyalt PBE funkcionált használják, melynél a (7) egyenletben megjelenő F_{xc} függvényt úgy paraméterezik, hogy megfelelően leírja a hosszútávú korrelációt [30]. A tapasztalat azt mutatja azonban, hogy ezen funkcionál túlbecsüli az egyensúlyi kötéstávolságokat és alul becsüli a kötési energiákat, főleg hidrogénkötés esetén. A vdW-DF2 funkcionál ehhez képest a PW86 funkcionált használja a PBE helyett, előbbi konzisztens a Hartree-Fock kicserélődéssel, pontosabb nagy számú semleges atom határesetében, valamint kisebb átlagos abszolút szórást (Mean Absolute Deviation - MAD) produkál az egyensúlyi kötéstávolságokra és a hidrogénkötés energiájára [31]. Az optB88-vdW B88 funkcionált használ a PBE helyett, a két funkcionál közötti különbség alapvetően az F_{xc} alakjában jelenik meg, itt is optimalizálták a különböző faktorokat a nem-lokális kicserélődés és korreláció helyes modellezéséhez [32]. A C09-vdW funkcionál esetén pedig két fontos változtatást eszközöltek a kicserélődési funkcionálban a PBE-hez képest: az F_{xc} függvényt egy rövid- és egy hosszútávú tagra bontották szét. Rövidtávon a taszítás csökkentése volt a cél és a "túlkötés" (kötési energia túlbecsülése) megakadályozása, hosszútávon pedig aszimptotikusan sima függvényt kerestek [33], így végeredményben a C09-vdW hatékonyan küszöböli ki a vdW-DF funkcionál gyengeségeit.

DFT-D korrekciók Az imént leírtakhoz képest egy másik megközelítés is elterjedt a diszperziós kölcsönhatás modellezésére: a DFT-D korrekciók. A nem-lokális DF-ekhez képest itt a London-féle kölcsönhatást egy empirikus korrekciókat is tartalmazó energia-taggal veszik figyelembe. A DFT-D diszperzió korrekciók közül a DFT-D3-at [35] használtam.

A diszperzió korrekció matematikai leírása a számításoknál kapott E_{tot} teljes energia térben lokális és nem-lokális tagokra való felbontásán alapul:

$$E_{tot} = E_{DFT} - E_{dis}, \quad (11)$$

ahol az E_{DFT} az adott DFT funkcionál (például PBE), az önkonzisztens Kohn-Sham egyenletekből kapott tag, E_{dis} pedig a diszperziókorrekció, mely két- és háromtest kölcsönhatásokból kapott tagok összegeként írható fel:

$$E_{dis} = E^{(2)} + E^{(3)}. \quad (12)$$

A domináns tag a kéttest kölcsönhatásokat leíró, melynek alakja:

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}), \quad (13)$$

ahol az első összegzés az atompárokra, a második a diszperzió rendjére (sorfejtésben a nagyságrendre) vonatkozik. A C_n^{AB} faktorok az atomok kémiai környezetétől függő diszperziós koeficiensek, s_n az adott rendbeli skálafaktorokat jelöli, r_{AB} az adott két atom magja közötti távolságot adja meg, $f_{d,n}(r_{AB})$ pedig egy dimenziótlan, magasabb rendű ($n > 6$) diszperziókorrekciókat is jól leíró, numerikusan stabil függvény [35]. Fontos, hogy az $n = 6$ rendű C_n^{AB} koeficiens pontos, *időfüggetlen sűrűségfunkcionál-elméleti* (time-dependent density functional theory - TDDFT) számításokból meghatározható, a magasabb rendű tagokat pedig rekurziós összefüggésekből számítják. Ezen együtthatók erősen függenek az adott molekula "kémiai környezetétől", alapvetően az atomok közötti töltéstranszfertől és az esetleges elsőrendű (tipikusan kovalens) kötésektől. Emiatt a C_6^{AB} koeficiens adott elem esetén több referencia-rendszerre kiszámolták és tetszőleges rendszer esetén interpolációval határozzák meg. A háromtest-kölcsönhatásokat leíró nem-additív tag alapvetően kisebb szerepet játszik a diszperziós kölcsönhatás leírásában, így ennek részletesebb tárgyalásától itt eltekintek, bővebb információ erről a [35] forrásban található. A (13) egyenletben szereplő paramétereket a hidrogéntől egészen a plutóniumig minden elemre kiszámították, így ezen atomokból álló tetszőleges rendszerre a diszperzió korrekció meghatározható. Végeredményben egy relatíve gyors (N atom esetén maximum

$o(N^3)$), aszimptotikusan egzakt (nemkölcönható részecskék), előző verzióhoz képest szignifikánsan kisebb MAD-el rendelkező módszerről van szó.

2.2.3. Bázisfüggvények és tulajdonságaik

Miután az előzőekben leírt módon a kvantummechanikai probléma Hamilton-operátorát meghatározták, a spektrum és az energia sajátállapotok kiszámításához a Hamilton-operátort ki kell fejteni egy adott bázison. Általános esetben a Hilbert-tér, melyen a probléma definiált, végtelen dimenziós, a gyakorlatban természetesen véges számú bázisfüggvényt használnak az említett kifejtésre, melyek két nagy csoportba oszthatóak: *síkhullám bázis* (Plane Wave Basis - PWB) és *térben lokalizált bázisok* (Local Combination of Atomic Orbitals - LCAO). Utóbbiak közé tartoznak az úgynevezett *pszeudo atomi pályák* (Pseudo Atomic Orbitals - PAO) is, melyeket a későbbiekben bemutatok. A számításaim során utóbbi kettő típusú bázist használtam, mivel a PW-bázis ugyan stabilitása és egyszerűsége miatt népszerű, a számítási idő sok esetben jóval nagyobb, mint az LCAO-bázissal végrehajtott számításoké. A következőkben röviden beszélek az LCAO és PAO bázisok jellemzőiről, előnyeiről és hátrányairól.

Lokális bázisok A bázisfüggvények megválasztásánál gyakran megkövetelik, hogy azok ortonormáltak (azaz önmagukkal vett skalárszorukat 1, bármilyen másik skalárszorzat pedig nulla legyen: $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$) legyenek, ám a gyakorlatban leginkább nem-ortogonális bázist használnak, mely általánosított sajátérték-problémához vezet. Mivel a rendszereket alkotó objektumok atomokból épülnek fel, logikus lenne, hogy a hidrogénatom problémájának analitikusan ismert atomi pályáit használják. Ezen bázison való kifejtéskor az integrálok számításánál számos nehézségbe ütközik az ember, emiatt ezeket nem elterjedtek. Helyettük a valós térben lokalizált (a hidrogénatom pályáihoz hasonlóan térben gyorsan lecsengő) bázisoknak két nagy csoportját használják a leggyakrabban: az úgynevezett *Slater-típusú pályák* (Slater Type Orbital - Slater Type Orbital), illetve az úgynevezett *Gauss-típusú pályák* (Gaussian Type Orbital - GTO). Az STO-kra jellemző, hogy a hidrogénatom gömbfüggvényeit tartalmazzák, de a radiális rész eltér, emiatt ugyan a függvények lefutása hasonló lesz, az STO-kban azonban nem lesznek csomópontok. A GTO-k, ahogy nevükben is benne van Gauss-függvényekből állnak. Nagy előnyük, hogy a kifejtésnél az integrálok számítása lényegesen egyszerűbb (hullámfüggvény alapú számítások esetén egyes esetekben még analitikusan is megoldhatóak), mint az STO-k alkalmazása esetén. Hátrányuk, hogy térben tipikusan gyorsabban csengenek le, mint az atomi hullámfüggvények és az atommag közelben sem elég "csúcsosak". Ennek ellenére számítástechnikailag ezeket hatékonyabb használni, megfelelő mennyiségűt

lineárisan kombinálva STO minőségű bázisfüggvények kaphatóak. A számításokra vonatkozó alapvető célok a gyorsaság és a megfelelő pontosság, így célszerű feltenni a kérdést, minimum mennyi bázisfüggvény szükséges adott rendszer megfelelő modellezéséhez. Nyilvánvalóan legalább annyi kell, ahány elektron található a rendszerben, emellett az atom gömbszimmetriáját is meg kell őrizni. A szimulációk során az úgynevezett *kétszeres* és *háromszoros zéta* (Double Zeta - DZ és Triple Zeta - TZ) típusú bázisokat alkalmaztam, melyek az atomi pályákat megkétszerezik, illetve megháromszorozzák. A bázisok alapvetően az egyes atomokon centralizáltak, így az atomok közötti térrészekről az említett bázisfüggvényeket kiegészítő úgynevezett *polarizációs függvények* adnak információt, melyek a bázisfüggvények deriváltját imitálják (ennek megfelelően az elnevezések DZP-re és TZP-re módosulnak). Az LCAO függvények bázisként való alkalmazásának legnagyobb előnye, hogy kevés is alkalmas a rendszer modellezésére. A bázisfüggvények számának növelésével elméletben a leírás pontossága is növekszik, ám egy idő után a rendszer lineárisan összefüggővé válik, ami numerikus instabilitásokhoz vezet (a bázisfüggvények lineárisan nem függetlenek).

Pszedo atomi pályák A PAO pályák az úgynevezett *numerikus atomi pályák* közé tartoznak (ezek alapvetően az LCAO bázistípushoz sorolhatóak). Itt is az egyes atomi pályákat veszik, melyeket atomra centralizálás helyett valós térbeli rácspontokra (grid) határozzák meg. Ha adottak pályákat leíró függvények értékei az egyes rácspontokon, a Hamilton-operátor kifejtésénél ezek segítségével lehet az egyes mátrixelemeket kiszámítani. A numerikus pályák adott rácspontban való értékét atomi rendszerek kvantummechanikai problémáját megoldó programokkal generálják le. Ezen számításoknál több szempontot is figyelembe vesznek. Mindenek előtt fontos, hogy az eredeti atomi, térben lassan lecsengő pályákat a különböző kötések jól leíró gyorsabb lecsengésűekre kell cserélni. Arra is mindenképp ügyelni kell, hogy ilyenkor a levágás 'megfelelően' gyors legyen, azaz az előbb említett kritériumnak megfelelően, illetve az adott pályát leíró függvény numerikusan stabil maradjon (függvény és deriváltjai folytonossága). Ehhez az atomi potenciális energia függvény helyett az előbbieknél megfelelő bezárópotenciált használnak. A PAO pályák az így kapott $R(r)$ radiális és a $Y\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right)$ valós, gömbharmonikusok szorzataként írhatóak fel:

$$\chi(r) = R(r)Y\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right). \quad (14)$$

Miután adott rácspontokon eltárolják $\chi(r)$ értékeit, a függvény tetszőleges más pontban is meghatározható inter-, illetve extrapoláció segítségével.

Az elméleti összefoglalóban utolsóként az elektrontranszport mikroszkopikus leírására térnek ki, azon belül is a mezoszkopikus rendszerekben lezajló elektrontranszport alapvető

törvényszerűségeit ismertetem.

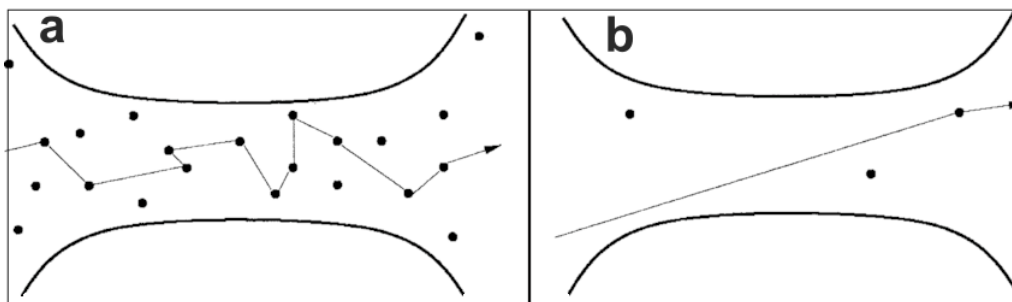
2.3. Az elektrontranszport mikroszkopikus modellezése

Kutatási témám hosszútávú célja a grafén nanoszalag-aranyklaszter rendszerek elektrontranszportjának vizsgálata, illetve annak megértése, hogy a transzport miként változik a klaszteren megkötődő kémiai reaktánsok hatására [7]. Előbbihez kapcsolódóan az alábbiakban röviden összefoglalom a mezoszkopikus transzport elméletét. A probléma megközelítése során mikroszkopikus modelleken alapuló számításokat végeztem el. A modellek a transzport résztvevői, alapvetően az elektronok egymás között és a rendszer egyéb alkotó elemeivel (atomok) lejátszódó elemi folyamatokat írják le. A folyamatokat szimulálva a végső cél a rendszer transzporttulajdonságait leíró mennyiségek kiszámítása, legyenek azok makroszkopikusak (például a G vezetőképesség) vagy mikroszkopikusak (például töltéshordozók μ mozgékonyága/ mobilitása).

2.3.1. Skálahosszak, klasszikus, kvázi-klasszikus leírásmódok

Ha különböző méretű szilárd anyagok elektromos vezetési modelljének megalkotása a cél az imént említett elemi folyamatokat vizsgálatán keresztül, érdemes az objektum hosszát (vezetők esetén a legfontosabb mérettípus) egy méretekálán tekinteni. A vezető hossza akár nagyságrendekkel eltérhet, ez pedig nagyban meghatározza a transzport során lezajló események helyes modellezését. Az elemi folyamatokhoz három fontos, hosszdimenziójú karakterisztikus mennyiség kapcsolható: az elektronok úgynevezett λ_F Fermi-hullámhossza, a l_φ koherenciahossza és a l_m rugalmas átlagos szabad úthossza. Az első kettő klasszikusan nem értelmezhető, kvantummechanikai és szilárdtestfizikai fogalmakról van szó. A nem-kölcsönható fermionok, mint amilyenek a normál hőmérsékletű vezetőkben jó közelítéssel az elektronok, $T = 0$ hőmérsékleten az energiatérbeli állapotaikat az ϵ_F Fermi-energiáig töltik be. A Fermi-hullámhossz azt fejezi ki (jó közelítéssel szobahőmérsékleten is), hogy a legmagasabban betöltött állapothoz milyen hullámhosszal rendelkező fermion tartozik (kvantummechanikában és így a szilárdtestfizikában az objektumok kettős-, részecske- és hullámtermészettel is rendelkeznek). A koherenciahossz megmondja, hogy az elektron milyen hosszban tud az anyagban mozogni anélkül, hogy a hullámtermészetéből adódó fázisára vonatkozó információ elveszne. A rugalmas átlagos szabad úthossz a három mennyiség közül az egyetlen, amely klasszikusan is definiálható. Ezen karakterisztikus hossz kifejezi, hogy az elektron milyen hosszban tud az anyagban mozogni anélkül, hogy ütközne bármivel. Ha a minta L hossza nagyobb, mint az elektronok rugalmas átlagos szabad úthossza, az ütközések az elektronok mozgását véletlenszerűvé teszik, ahogy az a 4. ábra

a) részén is látható. Ezt az esetet *diffúzív transzportnak* nevezik. Ellenkező esetben az elektronok képesek a vezetőben haladni anélkül, hogy ütköznének bármin a vezető falán kívül (4. ábra b) része). A mezoszkopikus anyagok egy jó részénél az utóbbi a jellemző, ezen mozgást *ballisztikusnak* nevezik.



4. ábra. a) Diffúzív vezető. b) Ballisztikus vezető. Forrás: [36]

A diffúzív transzportot értelmező legegyszerűbb és legismertebb modell az úgynevezett *Drude-modell*, mely abból indul ki, hogy a töltéshordozók klasszikus, töltött, pontszerű részecskéknek tekinthetők, mozgásuk a Newton-egyenletekkel leírható. Zérus mágneses teret és *kvázi-stacionárius áramlást* feltételezve (a \mathbf{j} áramsűrűség által jellemzett áramlási tér forrásmentes: $\Leftrightarrow \nabla \mathbf{j} = 0$) a vezető G vezetőképessége a következőképpen adható meg:

$$G = \sigma \frac{W}{L}, \quad (15)$$

ahol L a vezető hossza, W a vezeték vastagsága, σ pedig az úgynevezett *fajlagos vezetőképesség*. A vezetőképesség tehát a vezető hosszával arányos! A modell egyszerűsége ellenére diffúzív vezetők tulajdonságait sok esetben jól írja le. Ennek ellenére érvényessége véges, szigetelők és félvezetők vezetési mechanizmusát nem tudja értelmezni. Ezekhez figyelembe kell venni a töltéshordozók (elektronok, lyukak) fermionikus természetét, mely például a transzport úgynevezett kvázi-klasszikus *Boltzmann-féle* leírasmódjával tehető meg (klasszikus, mivel klasszikus részecskéknek tekinti a töltéshordozókat). A nem-kölcsönható fermionikus rendszer energia (ϵ)-/hullámszám (\mathbf{k})-/valós térbeli (\mathbf{r}) eloszlását az úgynevezett $f(\epsilon_k, \mathbf{r})$ *Fermi-Dirac-eloszlás* adja meg:

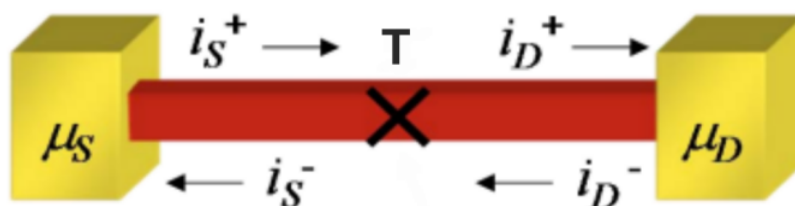
$$f(\epsilon_k, \mathbf{r}) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \mu(\mathbf{r})}{k_B T}} + 1}, \quad (16)$$

ahol μ a *kémiai potenciál*, k_B a *Boltzmann-faktor*, T pedig az abszolút hőmérséklet. Az eloszlás külső elektromos tér okozta időfejlődését írja le a Boltzmann-féle transzportegyenlet [37], melynél az ütközések hatásának matematikai értelmezésére különböző eszközök

adottak (időfüggő perturbációszámítás, Green-függvényes formalizmus). Jogosan felvetődik a kérdés, hogy mi a helyzet a már említett ballisztikus vezetővel. Ekkor a vezető hossza tipikusan kisebb, mint a rugalmas átlagos szabad úthossz, tehát nincsenek ütközések (legalábbis az elektronok egymással nem ütköznek, valamint a rácspontokon ülő atomokon sem szóródnak). A következő részben ezen esettel foglalkozom részletesebben.

2.3.2. A mezoszkopikus elektrontranszport elméleti alapjai

A témám során az elektrontranszport szempontjából vizsgált rendszerek tipikusan az úgynevezett *mezoszkopikus* mérettartományba tartoznak (atomi méretnél nagyobb, de nem makroszkopikus). Ebben az esetben, különösen közel az atomi mérettartományhoz a kvantumos effektusok jelentőssé válnak, nem lehet őket figyelmen kívül hagyni. Emiatt általában direkt kvantummechanikai leírásmódot kell használni a klasszikus vagy kváziklasszikus kép helyett. A mezoszkopikus rendszerek elektrontranszportját leíró legismertebb elmélet az úgynevezett *Landauer-Büttiker formalizmus* [38]. A modell felépítésekor az 5. ábrán látható legegyszerűbb ballisztikus rendszerből indulnak ki.



5. ábra. Egy szórási centrummal (X-el jelölt) rendelkező ballisztikus vezető sematikus ábrája. Forrás: [39]

A cél természetesen ennél is a transzporttulajdonságokat leíró mennyiségek meghatározása. Jelen esetben elsődlegesen az áram-feszültség karakterisztika és ehhez kapcsolódóan a vezetőképesség vizsgálata. Egy rövid és viszonylag egyszerű számítás után az 5. ábrán látható vezetőben folyó I áram a következőképpen adható meg:

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E)M(E) [f_1(E) - f_2(E)] dE. \quad (17)$$

Az (17) formulában megjelenő e az elektron töltését, h a *Planck-állandót* jelöli, a két f -el jelölt függvény pedig a két kontaktusból jövő elektronok Fermi-Dirac eloszlását adja meg. A $T(E)$ az energiatérbeli transzmissziós függvényt jelöli, mely tisztán ballisztikus transzport esetén 1, egyébként a szórási centrumon keresztül való szóródás valószínűségét írja le. Az M a módusok számát adja meg, mely alapvetően akkor értelmezhető, ha a

vezető W vastagsága összemérhető az elektronok Fermi-hullámhosszával. Ekkor a transzportra merőleges irányban állóhullám megoldások kaphatóak, ezeket hívják módusoknak. Amennyiben a transzport koherens, tehát $L \ll l_\varphi$ és a külső feszültség adta energiajárulékok sokkal kisebbek, mint a hőmérséklet adta, tehát, $T \ll T_F$, ahol T_F az úgynevezett *Fermi-hőmérséklet*, a vezetőképesség kifejezhető az alábbi módon:

$$G = G_0 \bar{T}(\epsilon_F). \quad (18)$$

Itt $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ az úgynevezett *vezetőképesség kvantum*, $\bar{T}(\epsilon_F)$ pedig a transzmissziós függvény és a módusok számának szorzata a Fermi-energiánál. A (18) egyenletet tekintve látható, hogy a diffúzív esetben kapott, (15) összefüggésben megjelenő vezetőképességgel ellentétben a ballisztikus vezetők vezetőképessége *kvantált* és a vezető hosszától független! A probléma igencsak bonyolulttá válhat még koherens, de már nem ballisztikus esetben, például tetszőleges alakú vezető és az elektronok közötti különféle kölcsönhatások miatt megjelenő nem-triviális szórási folyamatok esetén. Emiatt szükség lehet egy olyan eszközre, mely a Landauer-Büttiker formalizmusból kiindulva, de annál általánosabban tudja leírni a mezoszkopikus rendszerekben lezajló transzportot. A leggyakrabban az úgynevezett *non-egyensúlyi Green-függvényes formalizmust* (non-equilibrium Green's function formalism - NEGF) használják [38]. A Green-függvényes formalizmus sok esetben emlékeztet a Boltzmann-féle leírásmódra, viszont nem az elektronok eloszlásfüggvényét, hanem az úgynevezett ρ *sűrűségmátrixukat* használja. A sűrűségmátrix kifejezi, hogy a szórási állapotok a használt bázisfüggvényekből (például az egyensúlyi megoldás sík- és állóhullám megoldásaiból) hogyan épülnek fel, ezek korreláltságával áll szoros kapcsolatban:

$$\rho = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} G^{>,<}(E) dE, \quad (19)$$

ahol i a képzetes egységgyök, $G^{>,<}(E)$ pedig a be- és kiszóródó elektronok úgynevezett *korrelációs* függvénye, mely a rendszer G^A avanszált és G^R retardált Green-függvényeivel kifejezhető:

$$G^{>,<} = G^R \sum^{>,<} G^A. \quad (20)$$

Itt $\sum^{>,<}$ a szórási folyamatokat leíró Hamilton-operátor. A számítások során az időfüggetlen rendszer Hamilton-operátorának (adott bázison mátrixának) ismeretében először a Green-függvényeket, majd a korrelációs függvényeket határozzák meg. Ezek ismeretében a rendszer szórási állapotai, illetve a különböző transzportot jellemző mennyiségek explicite kiszámíthatóak.

3. Módszerek, számítások menete

Az általános elméleti háttér után a számítások menetét és a felhasznált, specifikusabb módszerek elvi alapjait ismertetem röviden. A szimulációk kivitelezéséhez kettő, a 2. részben leírt DFT módszereket alkalmazó kvantumkémiai programot használtam: a GPAW-ot (Grid-based real-space implementation of the Projector Augmented Wave) [40] és az OpenMx-et (Open source package for Material Explorer) [41]. A kutatás során végzett számítások jó közelítéssel három csoportba sorolhatóak: aranyklaszterek és grafén, valamint grafén nanoszalag közötti kölcsönhatásra vonatkozó vizsgálatok, utóbbiak elektronszerkezetének tanulmányozása és végül ezen rendszerekben lezajló elektrontranszport mikroszkopikus szimulációja. Az első két csoportba tartozó számításokat GPAW-al végeztem. A szoftver úgynevezett *projektorral kiegészített hullámokat* (Projector Augmented Wave - PAW) és *pszeudopotenciálokat* használ. A két módszer szorosan összefügg, lényegük, hogy a rendszert alkotó elektronokat törzs- és vegyértékelektronokra osztják. A motivációt az az elképzelés adja, miszerint a törzselektronok szorosan kötöttek az atommagokhoz és az "érdekes" folyamatokban, például kémiai kötések kialakításában csak a vegyértékelektronok vesznek részt. A feltételezés pontosságának megbecslése nem mindig egyértelmű, a módszerekről és alkalmazhatóságukról a [25] forrás ír bővebben. Bázisnak itt LCAO bázisfüggvényeket használtam, DZP és TZP bázisokkal egyaránt dolgoztam. TZP-t alkalmazva az úgynevezett *bázisfüggvény-rendszer szuperpozíciós hiba* (Basis Set Superposition Error - BSSE) - mely például a rendszer kölcsönhatási energiájának meghatározásakor jelentkezik, ahol a teljes rendszer több bázisfüggvénnyel rendelkezik (teljesebb), mint a részrendszerek együttvéve [25], ami esetemben 0.1 eV körüli hibát okozott -jelentősen kisebb, mint DZP bázis esetén. A transzportszámításokhoz az OpenMx programot használtam, mely a DFT módszeren kívül normatartó pszeudopotenciálokat [25] és a 2. részben már említett PAO-kat használ. A kvantumkémiai számítások elvégzéséhez szükség van bemeneti paraméterek megadására, valamint az eredményeként kapott kimeneti fájlok kiértékelésére. Mindkettő szoftver esetén ezen műveleteket jelentősen megkönnyébbítette az úgynevezett *atomi szimulációs környezet* (Atomic Simulation Environment - ASE) [42], [43] használata. Ez egy Python programozási nyelven alapuló interface, melynek segítségével a számításhoz szükséges bemeneti paramétereket: a rendszert alkotó atomok pozícióját, a számítás fajtáját és a kiszámolandó mennyiségeket is definiálni lehet. Az ASE akkor is hasznos volt, amikor az eredményeket (kimeneti geometria, teljes energia, egyéb mennyiségek stb.) tartalmazó fájlokból a számomra értékes információt szerettem volna kinyerni. Fontos megjegyezni, hogy a GPAW csak ezen interface-en keresztül működik, míg a másik program ezektől függetlenül is használható.

A periodikus határfeltételt alkalmazó szimulációk esetén van két alapvető bemeneti paraméter, melynek megválasztása adott rendszerre jellemző: az atomokat tartalmazó supercella maradékát kitöltő vákuum nagysága, valamint a Brillouin-zóna mintavételezésére alkalmas k-pontok alkotta rács (ezekről volt szó a 2. részben). Előbbi megfelelő megválasztásával az alkalmazott periodikus határfeltétel miatt a nem-periodikus irányokban a szomszédos cellák között felmerülő, nem kívánt kölcsönhatás elkerülhető, viszont a nagy vákuum jelentősen növelheti a számítási időt. Utóbbi esetén pedig a k-pontok számának növelésével a számítás pontosabbá tehető, de ezzel együtt a számítási idő itt is jelentősen megnőhet. Mindkét esetben célszerű az adott rendszerre a paramétert változtatva a rendszer teljes energiájának konvergenciáját vizsgálni. Az erre vonatkozó eredményeket, a 4. rész elején tüntettem fel.

3.1. Klaszterek és hordozó kölcsönhatásának vizsgálata

3.1.1. Geometriaoptimalizálás

A kutatásom során leggyakrabban használt számítási típus az úgynevezett *geometriaoptimalizálás/geometriaoptimalizálás* volt. Ahogy a nevében is benne van, ennél az egyensúlyi geometria megtalálása a cél. A rendszer potenciális energiája az atomok pozíciójától (legalábbis az egymáshoz viszonyítottól) függ. Ezeket változtatva azon konfigurációt kell megtalálni, melyhez minimális energia tartozik (precízebben megfogalmazva, a potenciális energia térben a globális minimum megtalálása a cél). Az optimalizáló algoritmusok közül én a FIRE-t (Fast Inertial Relaxation Engine) használtam [44] (ez egy molekuladinamikán alapuló algoritmus, melynél a potenciális energia felületen való mozgást imitálják, a globális optimum eléréséhez pedig egy "erőtagot" tesznek bele, mely taszításként hat, ha nem az optimum felé lép az algoritmus), melynél a konvergenciakritérium a következő volt [43]:

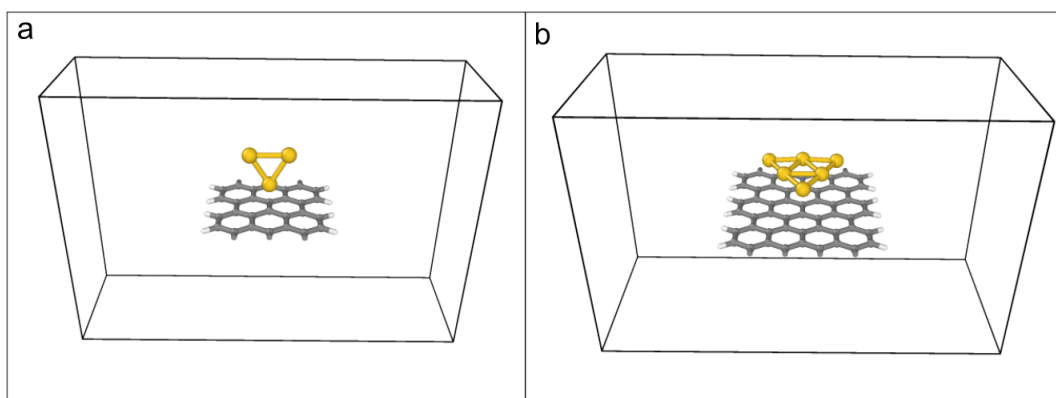
$$\max |\mathbf{F}_i| < f_{max}, \quad (21)$$

ahol \mathbf{F}_i az i -ik atomra ható eredő erő, f_{max} pedig a kritériumként megadott erő abszolútértéke, mely nálam $0.01 \frac{eV}{\text{Å}}$ volt (az alapértelmezett $0.05 \frac{eV}{\text{Å}}$). Az algoritmus az atommagokra ható erők alapján addig változtatja a pozícióikat, amíg az előírt konvergenciakritérium teljesül. Ezek után az egyensúlyi geometrián a rendszer E_{int} *kölcsönhatási energiája* (ugyanezen mennyiség a szakirodalomban gyakran változó előjellel abszorpció vagy kötési energia néven is szerepel) a következőképpen számolható:

$$E_{int} = E_{kl+ho} - E_{kl} - E_{ho}, \quad (22)$$

ahol E_{kl+ho} a klaszter és a hordozó alkotta rendszer teljes energiája, E_{kl} a klaszter teljes energiája, E_{ho} pedig a hordozó teljes energiája. A GPAW a számítások során alapértelmezett esetben 0.1 eV-nak (a Fermi-Dirac eloszlás szélessége) megfelelő hőmérséklettel számol (ez nagyjából 1160 K-t jelent), melynél a teljes energiaként a termodinamikai szabadenergiát (a rendszerre jellemző, potenciális energiát megadó extenzív és intenzív tagok szorzatán kívül az S entrópia és T abszolút hőmérséklet, valamint a μ kémiai potenciál és az N részecskeszám szorzatát tartalmazza) és a $T = 0$ K-re extrapolált energiát is kimenetként megadja. Tapasztalatom szerint az említett hőmérsékletnél a két mennyiség közötti eltérés olyan elenyésző, hogy más paraméterek eltérése okozta szóráshoz képest elhanyagolható, emiatt a továbbiakban csak a szabadenergiával dolgoztam.

Vizsgáltam továbbá a klaszterek és a hordozó közötti d egyensúlyi távolságot is. Ha a klaszter síkja merőleges a hordozóra, a d távolság a hordozóhoz legközelebbi aranyatom és a hordozó távolsága. Ha viszont a klaszter síkja párhuzamos a hordozóéval a d távolság a két sík közötti euklideszi távolság. Mindkét esetre mutat példát a 6. ábra.



6. ábra. a) Három aranyatomot tartalmazó, hordozóra merőleges klaszter. b) Hat aranyatomot tartalmazó, hordozóval párhuzamos klaszter.

3.1.2. Elektronsűrűség-különbség, Bader-analízis

A geometriaoptimalizáláson kívül a klaszterek és a hordozó közötti kölcsönhatás vizsgálatának érdekében további számításokat végeztem. Ezek egyike volt a rendszer úgynevezett *elektronsűrűség-különbségének* kiszámítása. Különböző atomok közötti kötések akár kvalitatív, akár kvantitatív vizsgálatára számos módszer létezik. Ezek közül az egyik legszemléletesebb az úgynevezett *molekulapálya modell* (Molecular Orbital Model - MOM) [26], melynél az adott kötés esetén a kötést leíró több-elektron hullámfüggvényeket az egyrészecske hullámfüggvények antiszimmetrikus kombinációival közelítik. Ilyen hullámfüggvények valós, illetve képzetes részének ábrázolásakor jelennek meg például a jellegzetes

csomófelületek. A DFT-n alapuló módszerek esetén az elektronsűrűség adott (hullámfüggvény abszolútértékének négyzete), a klaszterből és hordozóból álló rendszer esetén a két alkotóelem közötti kötés kvalitatíve vizsgálható, ha a teljes rendszer elektronsűrűségének és a részrendszerek elektronsűrűsége összegének különbségét képzik és ábrázolják. Ezt az eljárást követtem én is a GPAW segítségével, mely lehetővé teszi a rendszer adott állapotában egy előredefiniált valós térbeli rácson a teljes elektronsűrűség kiolvasását. A rács pontjainak száma erősen befolyásolja az elektronsűrűség eloszlásának pontosságát. A GPAW-ban a "gridrefinement" paraméteren keresztül lehet ezt szabályozni, melynek jelenleg három értéke megengedett: 1, 2 (alapértelmezett) és 4, a számításaim során mindháromat használtam. Fontos szem előtt tartani, hogy a sűrűségkülönbség képzéshez a teljes, valamint a klaszter és hordozó alkotta rendszereket külön-külön kell vizsgálni, de a sikeres különbségképzés érdekében a teljes rendszerhez tartozó valóstérbeli rácson kell számolni.

A klaszterek és hordozó közötti kölcsönhatás velejárója a két alkotóelem közötti *töltéstranszfer*. Ezen folyamat irányának és nagyságának vizsgálata részben az elektronszerkezet tanulmányozásához köthető, hiszen ebből például a klaszter hordozóra gyakorolt adalékoló hatása egyértelműen következik. A töltéstranszfer számításához szükség van egy módszerre, mely az elektronokat, illetve az elektronsűrűséget a rendszert alkotó atomok szerint szeparálja. Ez egy nem-triviális feladat, az elektronok, illetve elektronok és atommagok közötti kölcsönhatásnak köszönhetően az elektronsűrűség topológiája általános esetben igen bonyolult. Emiatt többfajta módszer is elterjedt ennek analízisére [26] (például Mulliken-féle populáció analízis), ezek közül én az úgynevezett *Bader-analízist* [15] használtam. A módszer lényege tömören, hogy az atomokat az elektronsűrűség alapján szeparálják az úgynevezett "zéró fluxusú felületek" segítségével. Ez egy kétdimenziós felület, melynél a töltéssűrűség gradiense zérus (elektronsűrűség Laplace-eloszlása [26]) a felület normálisa mentén, ekkor a felület által bezárt térfogatban található töltés jó közelítéssel megegyezik az egyes atomokhoz tartozó töltéssel. Az analízis során a kötések kialakulásakor végbemenő töltéstranszfer tehát nyomon követhető, ha az analízis során kapott, elektrontöltésben mért, egyes atomokhoz tartozó töltéseket tekintjük. A Bader-analízist a GPAW által kiszámolt teljes elektronsűrűség és az austini egyetem kutatói által írt program [45], [46] segítségével hajtottam végre. Az analízishez a valós térbeli töltéssűrűsége volt szükség, melynél a korábban említett módon a valós térbeli háló felosztását be kellett állítani. Minél finomabb a háló, annál pontosabb számításokat lehet elvégezni, ám a számolás memóriaigénye is jelentősen megnő!

3.2. Elektronszerkezeti számítások

A dolgozat fő célja az aranyklaszterekből és grafén nanoszalagból álló rendszerek elektronszerkezetének elemzése volt. A számszerű vagy legalábbis kvalitatív megállapítások érdekében három mennyiséget vizsgáltam: a *sávszerkezetet* (energia-hullámszám diszperziós relációt), *teljes állapotossűrűséget* (Density of States - DOS) és különböző atomi pályákra *projektált állapotossűrűséget* (Projected Density of States - PDOS). A pontosság érdekében (ab initio DFT számítások) az elektronszerkezeti számításokat GPAW-al kiviteleztem. A következőkben a három fogalmat, illetve meghatározásuk módját mutatom be. A definiált fogalmak általánosak, ám a kiszámításuk módszerfüggő, ezért kerültek ide.

3.2.1. Teljes és projektált állapotossűrűség

Az energiatérbeli $D(\epsilon)$ DOS definíció szerint az alábbi módon adható meg:

$$D(\epsilon) = \sum_n \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle \delta(\epsilon - \epsilon_n), \quad (23)$$

ahol az összegzés a $|\Psi_n\rangle$ -ek által leírt sajátállapotokra megy, és ϵ_n a sajátenergiákat jelöli. A (23) kifejezést egy teljes ortonormált bázison kifejtve az egyenletben megjelenik az $n_i(\epsilon)$ PDOS:

$$D(\epsilon) = \sum_i n_i(\epsilon), \quad (24)$$

ahol a PDOS megadható az $|i\rangle$ bázisfüggvényekkel:

$$n_i(\epsilon) = \sum_n \langle \Psi_n | i \rangle \langle i | \Psi_n \rangle \delta(\epsilon - \epsilon_n). \quad (25)$$

A számolások esetén lehetőségem volt Φ_i^a atomi pályákra projektált DOS-t számítani, ahol i az atom sorszámát jelöli, a pedig az én esetemben s , p , illetve d pályákat jelentett (utóbbi az aranyatom miatt). Ahogy azt a 3. rész elején említettem, a GPAW PAW-okat használ, ebben a formalizmusban az atomi pályákhoz tartozó PDOS a következő kifejezéssel közelíthető (bővebben: [47]):

$$n_i^a(\epsilon) \approx \sum_n |\langle \Phi_i^a | \Psi_n \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_n). \quad (26)$$

A számításaim során különválasztva a klasztert és a hordozót vizsgáltam a két mennyiséget, a két részrendszerben adott pálya esetén az összes atomra felösszegeztem a PDOS-t. Ezen eljárást követve, az egyes pályákat tekintve a külön álló részrendszerek (külön a

klaszter és a hordozó), illetve a kölcsönható részrendszerek esetén megfigyelhető, hogy a periodikus számolás során megjelenő sávok a kölcsönhatásnak köszönhetően hogyan változnak.

3.2.2. Sáv szerkezet

A harmadik mennyiség, a vizsgált rendszerek sáv szerkezete volt. Ezen fogalom periodikus rendszerek esetén értelmezhető (máshol inkább energiaszinteket tekintenek), hiszen klasszikusan a sáv szerkezet alakjában, illetve magában a sávméletben (band theory) alapvető szerepet játszanak a rendszerre jellemző valós térbeli szimmetriák (a Brillouin-zóna alakja és nevezetes pontjai egyértelműen tükrözik a rendszer szimmetriáit). A 2. részben tárgyalt nanoszalagok a tér három iránya közül az egyikben periodikusak, így a Brillouin-zóna is egydimenziós, nevezetes pontjai origója, a Γ -pont, illetve szélei. Mind a különböző fajta állapotsűrűségek, mind a sáv szerkezet kiszámolása esetén először egy úgynevezett *single point* számítást kell elvégezni. Ennek lényege, hogy a rendszer adott konfigurációja esetén visszaadja az arra jellemző különböző mennyiségeket (például szabadenergia), többek között az energiaspektrumot, azaz a Kohn-Sham energiákat (és pályákat) is. A sáv szerkezet megjelenítése az említett spektrum k -térbeli ábrázolását jelenti. Mivel a részletesebb analízis érdekében általában ilyenkor nemcsak a *single point* számolásban megadott speciális k -pont rácson kell ismerni a sajátértékeket, szükség van a *single point-on* kívül egy második lépésre. Ilyenkor rögzített elektronsűrűség mellett (tehát arra nézve nem önkonzisztens módon) egy, a Brillouin-zónában kijelölt útvonalon, finomabb k -pont felbontásban mintavételeznek, az ábrázolás érdekében a spektrumot k -térben is meghatározzák (ehhez egy Fourier-transzformációra van szükség). A GPAW-ban ekkor meg lehet adni az említett hullámszámtérben bejárandó utat és hogy hány betöltött, illetve betöltetlen energiasávot vegyen figyelembe. Esetemben a betöltött sávok száma a rendszerben található elektronok számának felével (spinek miatt) volt egyenlő, a betöltetlen sávok számát pedig 8-ra állítottam be (ez a korábban említett 0.1 eV-nak megfelelő hőmérséklet okozta fluktuációt bőven lefedi). A k -térbeli mintavételezéshez 60 pontot állítottam be, ezeket ki is olvastam egy szöveges fájlba. A GPAW lehetővé teszi sajátenergiák kigyűjtését spin és k -pont szerint is (előbbi spin-polarizált számolás esetén érdekes).

3.3. Elektrontranszport szimulációja

A transzportszámítások két fő lépésből álltak. Először a kontaktusokként szolgáló úgynevezett *lead*-ek vagy *forrás* (source), illetve *nyelő* (drain) elektronszerkezetére vonatkozó számolást kellett elvégezni. Ez lényegében egy nagy pontosságú, tehát a transzportirány-

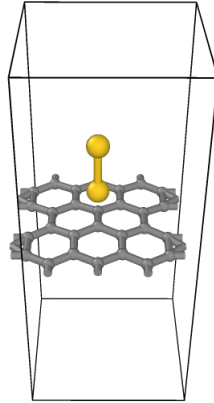
ban nagyszámú k-pontot tartalmazó single point számítást jelentett. A transzport szimulációjakor a NEGF-megoldó a kontaktusokat a vezetés irányában felvégtelennek tekinti (ezzel biztosítva a termikus egyensúlyt). A megoldó a kapott eredményeket használja fel a második részben, ahol a gyakran *vezetőnek* vagy *molekula régióknak* hívott részben lezajló transzportra vonatkozó számítások történnek. Ekkor különböző paraméterek adhatóak meg akár magára az NEGF-számolásra vagy olyan kiszámítandó mennyiségekre vonatkozóan, mint például a rendszer állapotsűrűsége, transzmissziós függvénye, töltés- és spináramsűrűsége, vagy a vezetési csatornák állapotát jellemző elektronsűrűség. Minden számolás eredményként megjelenik a két kontaktus közé kapcsolt véges feszültség esetén folyó áram spinek és k-pontok szerinti eloszlása is.

A módszerek rövid összefoglalása után a dolgozat legfontosabb része következik, melyben a kutatási munka során keletkezett eredményeket mutatom be, próbálom őket értelmezni, valamint különböző, más forrásból származó értékekkel számszerűen összehasonlítani.

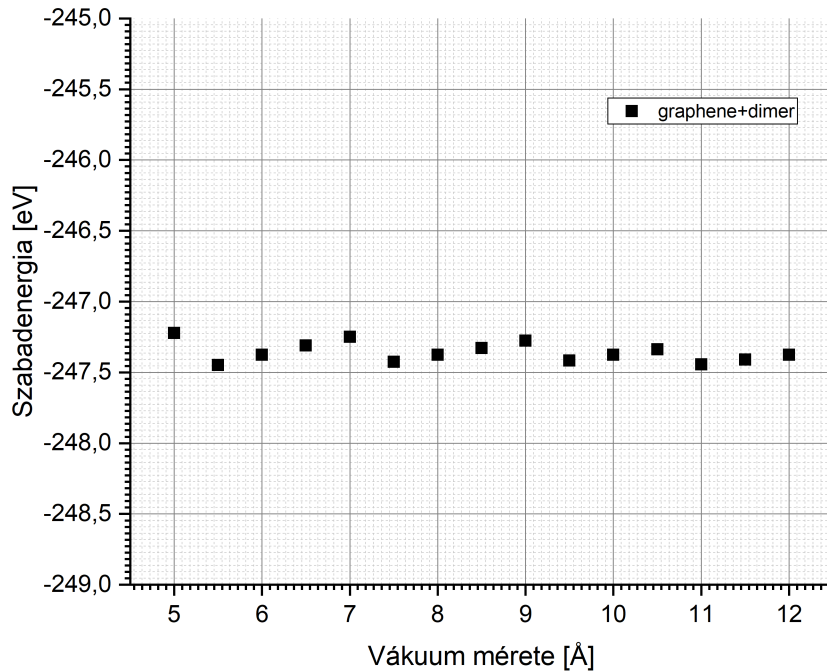
4. Eredmények és értelmezésük

Az eredményeimet három részben tárgyalom: a periodikus számítások paramétereinek meghatározása után az aranyklaszterek és grafén hordozó közötti kölcsönhatást vizsgáltam, mely jó referenciaként szolgált. Ugyanazon klaszterek és grafén nanoszalag hordozó alkotta rendszerek tanulmányozásánál a kérdés ezek viselkedésének az imént említett, grafént tartalmazó modellekhez való viszonya volt. Itt a hangsúlyos megállapítások a transzportszámítások eredményeinek értelmezést is segítő elektronszerkezeti számolásokhoz kötődtek. Végül a klaszterek közül kettőnek a nanoszalagon, külső elektromos feszültség hatására zajló elektrontranszportra gyakorolt hatását jelenítettem meg olyan mennyiségeken keresztül, mint az áram-feszültség karakterisztika vagy a transzmisszió energiatérbeli függvénye.

A 3. rész elején hangsúlyoztam, hogy periodikus számolások esetén, mind a nem periodikus irányban mért vákuum, mind a periodikus irányban felvett k-pontok számára vonatkozóan konvergenciavizsgálatot kell végezni, elsőként ezek eredményét mutatom be. Mindkét vizsgálatot a 7. ábrán látható modellrendszerre, PBE funkcionál felhasználásával végeztem el (a cella csak a grafén hordozóra merőleges irányban nem periodikus), a vákuumra vonatkozó eredményeket a 8. ábra szemlélteti.



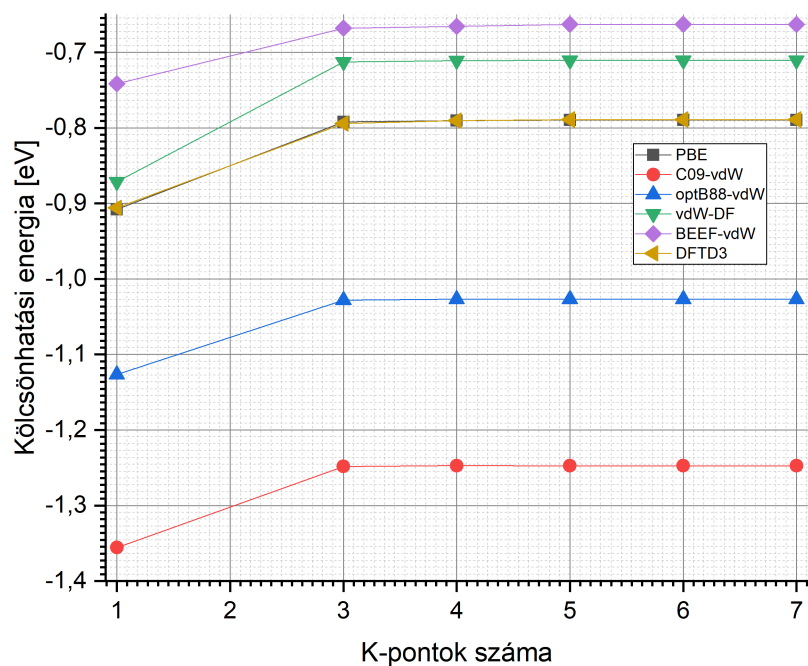
7. ábra. A vákuum konvergenciavizsgálatára alkalmazott modellrendszer.



8. ábra. Vákuum méretére vonatkozó teljes energia konvergenciavizsgálat eredménye.

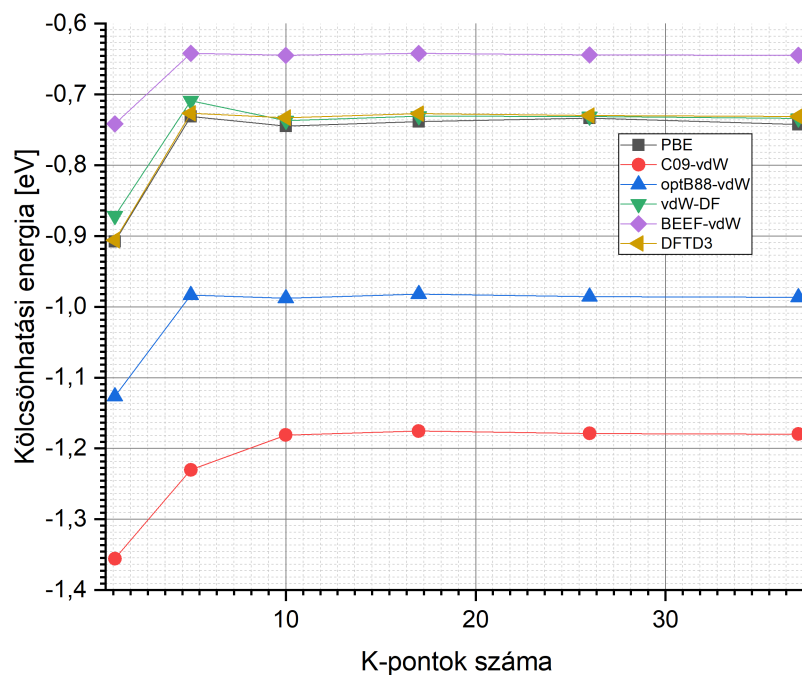
A 8. ábrát tekintve látható, hogy már 5 Å vákuumméret környékén a rendszer energiája néhány tizedelektronvoltos pontossággal bekonvergál egy adott értékhez. A számolásaim során a hordozótól a nem-periodikus irányban számított 10 Å vákuumot használtam, mely indokolt volt azon esetekben, melyeknél a nagyobb klaszterek (5, illetve 6 aranyatomot tartalmazó) síkja a hordozó síkjára merőleges volt.

A kölcsönhatási energia k-pontokra viszonyított konvergenciavizsgálatának eredménye grafén nanoszalag és grafén hordozók esetén a 9. és 10. ábrákon látható.



9. ábra. Kéttomos aranyklaszter és grafén nanoszalag hordozó közötti kölcsönhatási energia a periodikus irányban felvett k-pontok számának függvényében.

A két ábrát tekintve látható, hogy grafén nanoszalag esetén már $2 + 1$ k-pont, azaz $(1, 1, 2) + \Gamma$ -pontos Monkhorst-rács alkalmazásával, grafén esetén pedig, $9 + 1$ pont esetén, azaz $(3, 1, 3) + \Gamma$ -pontos Monkhorst-rács alkalmazásával konvergált (az értékek szórása $10^{-3}eV$ nagyságrendű) a kölcsönhatási energia.



10. ábra. Kéttomos aranyklaszter és grafén hordozó közötti kölcsönhatási energia a periodikus irányban felvett k-pontok számának függvényében.

A pontosság érdekében a kölcsönhatási energia számolásakor nanoszalag hordozó esetén $(1, 1, 3) + \Gamma$ -pontos rácsot, grafén hordozó esetén pedig $(4, 1, 4) + \Gamma$ -pontos rácsot használtam. A töltéstranszfer, illetve elektronszerkezeti számítások esetén pedig jóval több, a periodikus irányokban 10 db k-ponttal dolgoztam, ezeknél már a rendszer adott állapotánál vett elektronsűrűség az érdekes (nem két mennyiség különbségéből képzett értékekről van szó tehát a k-pontokban gyors konvergencia sem várható el).

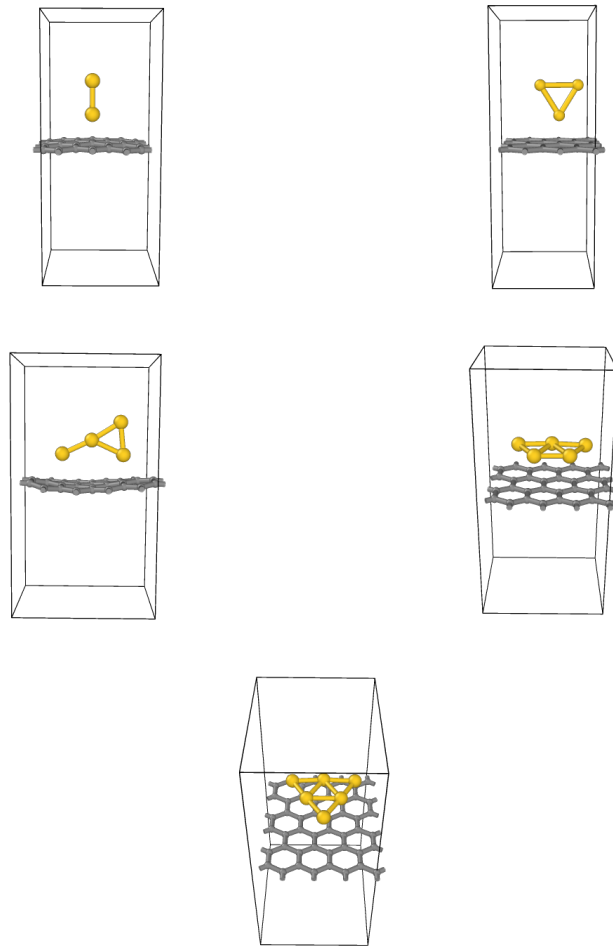
4.1. Klaszterek és grafén hordozó kölcsönhatása

4.1.1. Kölcsönhatási energia és klaszter-hordozó távolság

Ezek után a 2. részben már tárgyalt, az 1. ábrán látható klaszterek és grafén hordozó alkotta rendszerek közötti kölcsönhatást vizsgáltam. Az alapvető kérdés az volt, hogy vajon a diszperzió jellegű kölcsönhatás mekkora szerepet játszik az aranyklaszterek és a hordozó (grafén, illetve grafén nanoszalag) alkotta rendszerek állapotának helyes leírásában, illetve ez melyik valós térben nem-lokális kölcsönhatást leíró/imitáló funkcionállal szimulálható helyesen. Több forrás is foglalkozik az arany (illetve aranyklaszterek) és

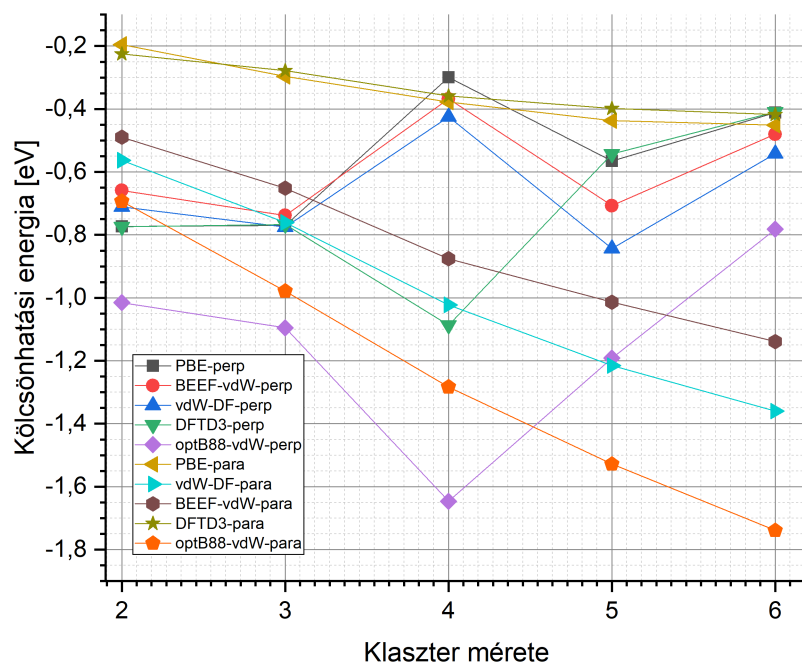
grafén közötti kölcsönhatáshoz kapcsolódóan a van der Waals-féle kölcsönhatás szerepével és annak fontosságával [8], [48], [49]. Kísérletileg igen nehéz mérni akár a klaszterek és hordozók közötti kölcsönhatási energiát, akár az egyensúlyi távolságokat, ezért az erre vonatkozó szakirodalom jórészt a témához hasonló számítások adta eredményekből áll. Ezek szinte kizárólag PW-bázisos és grafén hordozót tartalmazó rendszerekre vonatkoznak, DFT kicserélődési-korrelációs funkcionálokot tekintve pedig az LDA-tól kezdve, a hibrid-funkcionálokon keresztül, egészen az általam is használt nem-lokális funkcionálokig minden megtalálható (azért alapvetően a PBE funkcionál használata a jellemző). A későbbiekben ezeket igyekszem a saját eredményeimmel összehasonlítani, tapasztalatom az, hogy a cikkek is hangsúlyozzák a diszperziós kölcsönhatás fontosságát, mely számszerűen leginkább a Grimme-féle korrekcióval írható le helyesen és az optimalizált geometriákra jó egyezéssel ugyanazt adják. Ezekhez mérten az én eredményeim abból a szempontból újdonságként szolgálnak, hogy több, elviekben is különböző funkcionált megvizsgáltam akkurátusan, hogy megállapítsam, melyik/melyek írják le helyesen a hordozó-klaszter kölcsönhatást.

Először az 1. és 3. ábrákon látható klaszterek, valamint grafén hordozóból álló rendszereken hajtottam végre a 3.1.1. részben leírtaknak megfelelően geometriaoptimalizációt, melynek eredménye a 11. ábrán látható. A kapott végső geometriák jó egyezést mutatnak a [9] és [8] forrásokban megjelenőkkel.



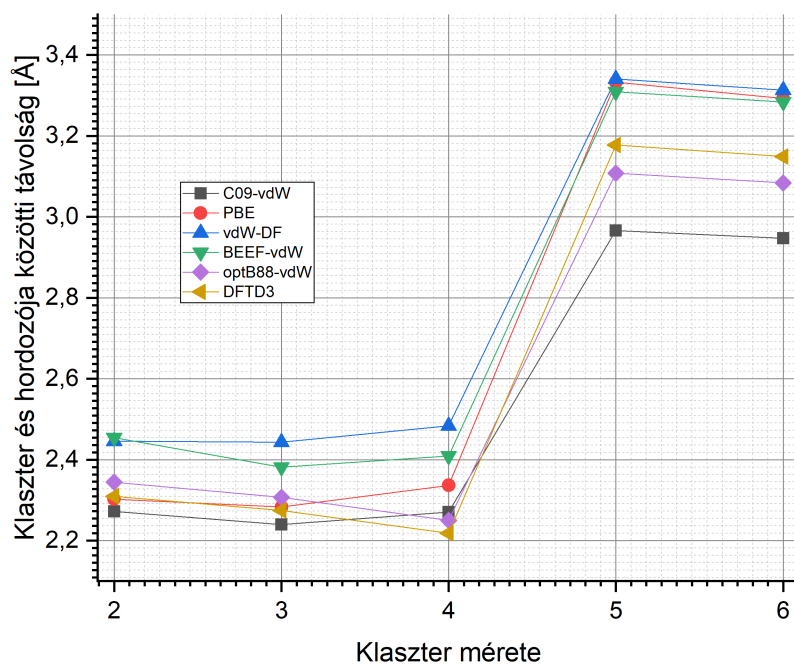
11. ábra. Grafén hordozóból és Au_n (n=2,3,4,5,6) aranyklaszterekből álló rendszerek optimalizált geometriái PBE-D3 funkcionállal számolva.

Az optimalizálás során több kérdés is felmerült: az egyes klaszterek esetén melyik geometria a kedvezőbb, amelyiknél a klaszter síkja merőleges a hordozóéra vagy amelyiknél párhuzamos? Előbbi esetben a hordozóhoz legközelebbi atomnak pontosan hol kéne elhelyezkednie, egy szénatom fölött, két szénatom közötti kötés fölött vagy esetleg a szénatomok alkotta hatszög közepén? Az első kérdésre a válasz a 11. ábrán látható: $n = 2 - 4$ aranyatomból álló klaszter esetén a merőleges konfiguráció míg $n \geq 5$ atomos esetben a párhuzamos az energetikailag kedvezőbb. Ezen állítást támasztja alá a 13. ábra, mely a párhuzamos és merőleges geometriák kötési energiáját szemlélteti különböző típusú funkcionálokkal számolva és a [8], valamint [10] források is megerősítik ezen trendet.



12. ábra. Különböző méretű aranyklaszterek és grafén hordozó alkotta rendszerek kölcsönhatási energiája különböző funkcionálok esetén.

Az ábrát tekintve két fontos következtetés is levonható: a különböző típusú funkcionálok adta kölcsönhatási energiák értékének szórása jelentős, legyen szó hosszútávú kölcsönhatást leíróról vagy sem. Ezen tény jelentősen megnehezíti a megfelelő funkcionál kiválasztását. Az is látható továbbá, hogy a C09-vdW és optB88-vdW funkcionálok helyesen adják meg az imént tárgyalt merőleges-párhuzamos trendet ($n \geq 5$ után a párhuzamos, míg addig a merőleges konfiguráció az energetikailag kedvezőbb). Merőleges geometria esetén a hordozóhoz legközelebbi atom energetikai szempontból a legkedvezőbb esetben egy szénatom fölött helyezkedik el, ezt saját számításaim és például [50] forrás is megerősíti. Az imént említett három funkcionál esetében az is biztató, hogy $n = 4$ aranyatomot tartalmazó klaszter esetén a [9], illetve [10] források által is említett, 11. ábrán látható y-alakú geometria a kedvezőbb, melyet csak az említett kettő és a PBE-D3 funkcionállal végrehajtott optimalizáció esetén kaptam meg. Az optimalizált geometriákhoz tartozó, 3.1.1. részben definiált, klaszter-hordozó távolságokat a 13. ábrán jelenítettem meg, átlagos értéküket és szórásukat pedig az 1. táblázatban foglaltam össze.



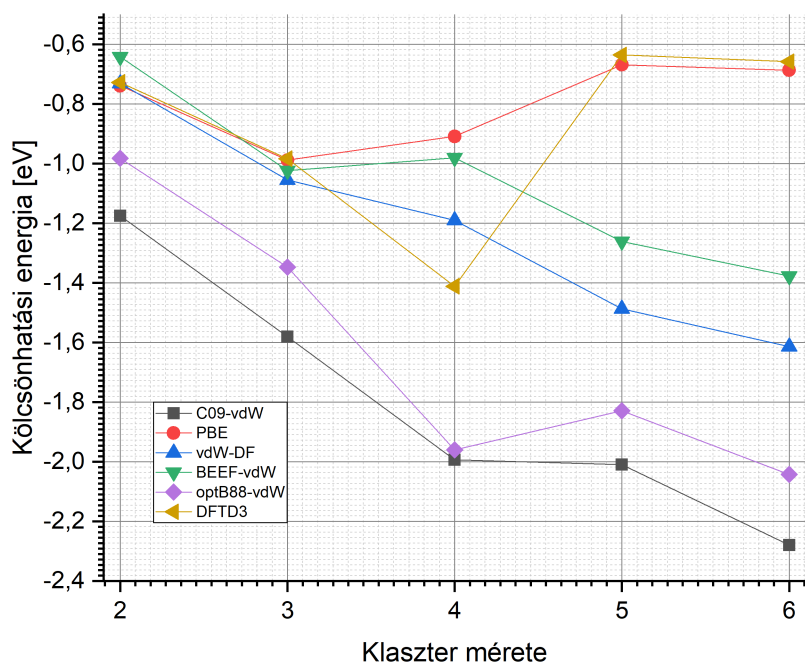
13. ábra. Klaszter-hordozó távolság adott klaszterméret és funkcionál esetén.

1. táblázat. Klaszter-hordozó távolságok különböző funkcionállal számolt átlaga és szórása.

Klaszter mérete	Klaszter és hordozó közötti távolság átlaga [Å]	Klaszter és hordozó közötti távolság szórása [Å]
2	2.355	0.0772
3	2.322	0.0761
4	2.328	0.1023
5	3.206	0.1502
6	3.178	0.1452

Mind a 13. ábrát, mind az 1. táblázatban látható szórásértéket tekintve láthatjuk, hogy a különböző funkcionálokkal számolva a klaszter-hordozó kis szórással ugyanazon értékeket kaptam, ezek kvantitatíve jó egyezést mutatnak a [9] és [10] forrásokban megjelentekkel. Az 1. táblázatban feltüntetett átlagos értékeket nézve az is megállapítható, hogy amíg a klaszter síkja merőleges a hordozóóra, a hordozóhoz legközelebbi aranyatom és a hordozó távolsága sokkal inkább az elsőrendű kötésekre (például kovalens) jellemző

értékek közelébe esik. Ezzel szemben párhuzamos esetben ezen d távolság jellemzően 3 Å-nél nagyobb, az ehhez közeli tartományban a legerősebb a van der Waals kölcsönhatás vonzása, ami a diszperzió dominanciájára utal. Az E_{int} kölcsönhatási energia értékeit az optimalizált geometriák esetén az előzőekhez hasonlóan összefoglaltam, ennek eredménye a 14. ábrát és a 2. táblázatot tekintve látható.



14. ábra. Klaszter és hordozó alkotta rendszer kölcsönhatási energiája adott klaszterméret és funkcionál esetén.

2. táblázat. Klaszterekből és grafén hordozóból álló rendszer kölcsönhatási energiájának különböző funkcionállal számolt átlaga és szórása.

Klaszter mérete	Klaszter és hordozó alkotta rendszer kölcsönhatási energiájának átlaga [eV]	Klaszter és hordozó alkotta rendszer kölcsönhatási energiájának szórása [eV]
2	-0.833	0.2032
3	-1.163	0.2460
4	-1.407	0.4749
5	-1.315	0.5758
6	-1.443	0.6753

A klaszter-hordozó távolsággal ellentétben itt már a különböző funkcionálok adta értékek jelentősen, akár néhány tizedelektronvolt különbséggel eltérnek egymástól. Ez nem lenne meglepő, ha az eredmények módszer szerint elkülönülnének, például a diszperziót modellező módszerek jó közelítéssel megegyező értékeket adnának, a helyzet mégsem ez. Itt található egy különösen kritikus pontja a kutatásnak, hiszen a rendszer tulajdonságait alapvetően meghatározó klaszter-hordozó kölcsönhatás kvantitatív módon is helyes leírása megkerülhetetlen. A helyzetet tovább nehezíti, hogy a szakirodalomban talált referenciák vagy nem tartalmazzak hosszútávú kölcsönhatást leíró módszert, vagy ha tartalmazzak is, az általam kapott értékek jelentősen eltérnek ezektől és ez sajnos igaz a forrásokban megjelenő PBE funkcionállal való számításokra is. Így hát a szakirodalmon kívül más referenciát kellett keresnem, a Furukawa Electric Technológiai Intézet nanoanyagtudomány kutatócsoportjának tagja, Barhács Balázs által véges rendszerekre elvégzett számítások eredményei voltak segítségemre (véges jelentése, hogy a szimulációk során nem alkalmaznak periodikus határfeltételt). A 15. ábrán látható, hogy a referenciaként használt modellrendszerek egy benzolgyűrűből és egy négy aranyatomot tartalmazó klaszterből álltak.



15. ábra. Referenciaszámolásoknál használt véges modellrendszerek (a baloldali az '(1)'-es a jobboldali pedig a '(2)'-es geometria).

Balázs számításai során geometriaoptimalizációt hajtott végre egy Q-Chem nevű szoftverrel [51] különböző, elektronsűrűsége (PBE, PBE-D3) és hullámfüggvény-alapuló módszerek (CCSD(T)) segítségével és az egyensúlyi geometriára kölcsönhatási energiát számolt. Igen nagy pontossága miatt abszolút referenciának tekintetem az úgynevezett *csatolt-klaszter* (coupled cluster - CCSD(T)) módszerrel [26] kapott eredményeket. A számolásokat én is elvégeztem a tesztelni kívánt funkciókkal és a kapott értékeket a referenciaszámítások eredményével együtt a 3. táblázatban tüntettem fel.

3. táblázat. A 15. ábrán látható rendszerek kölcsönhatási energiájára vonatkozó számítás eredményei. Az utolsó két sorban megjelenő (1), illetve (2) jelölés a 15. ábrán látható geometriákra vonatkozik.

Funkcionál	Kölcsönhatási energia referenciaszámításból [eV]	Kölcsönhatási energia saját számításból [eV]
PBE	-1.07	-1.24
PBE-D3	-1.18	-1.26
optB88-vdW	-	1.24
C09-vdW	-	-1.47
CCSD(T)-1	-1.25	-
CCSD(T)-2	-1.3	-

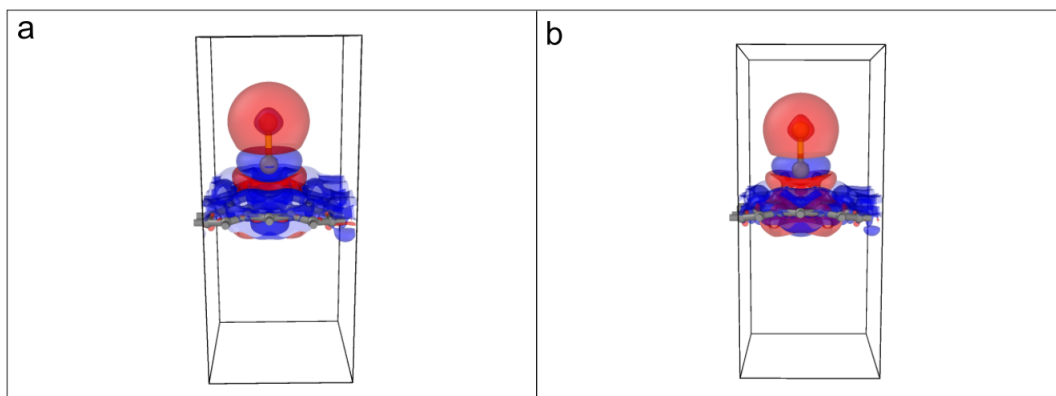
A táblázat utolsó két sorában található CCSD(T) utáni szám a 15. ábrán látható két fajta geometriát jelöli. Az ezekhez tartozó értékekből látszik, hogy a vizsgált rendszer

E_{int} kölcsönhatási energiája, valahol, -1.2 és -1.3 eV közé esik. Megfigyelhető továbbá, hogy a referenciaszámolásokban mind a PBE, mind a D3 korrekcióval kiegészített PBE számítás alulbecsüli ezen mennyiséget, míg a saját számításaim közül a PBE, a PBE-D3, illetve az optB88-vdW funkcionál is jól teljesít (a C09-vdW viszont jelentősen túlbecsüli a kölcsönhatási energiát). Az ugyanazon funkcionállal elvégzett, saját- és referenciaszámítás közötti különbséget valószínűleg a két eltérő program (GPAW és Q-Chem) miatt eltérő pszeudopotenciál okozza, bázisként mindketten TZP típusút használtunk. A kapott eredmények alapján a geometriaoptimalizáláshoz a PBE, valamint a van der Waals kölcsönhatást számszerűen is jól leíró PBE-D3 funkcionálokat, míg a Bader-analízishez, elektronszerkezeti számításokhoz és egyebekhez szükséges, egyensúlyi geometriánál vett elektronsűrűség számításához PBE, illetve optB88-vdW funkcionálokat használtam.

4.1.2. Elektronsűrűség-különbség és Bader-analízis

A klaszterek, valamint grafén hordozó közötti kölcsönhatás további vizsgálatának érdekében a 3.1.2. részben leírtaknak megfelelően, az imént kiválasztott funkcionálok segítségével elektronsűrűség-különbség képzést hajtottam végre a 11. ábrán látható egyensúlyi geometriákon. Mivel a PBE-D3 mindössze egy, az elektronsűrűségben nem önkonzisztens korrekciót ad, az elektronsűrűséget igénylő számításoknál, ahogy itt is, az előző részben validált PBE és optB88-vdW funkcionálokkal számoltam. A 3.1.2. részben említettem, hogy az elektronsűrűség analízisét igénylő számolásoknál a valóstérbeli rács felosztásától nagyban függ a pontosság. Emiatt megvizsgáltam, hogy a legfinomabb 4-es és a kevésbé finom 2-es "gridrefinement" felosztásnál kapott eredmények milyen mértékben térnek el egymástól. Ehhez a 7. ábrán látható modellrendszert használtam, melyen kiszámoltam a klaszterre vonatkozó töltéstranszfert többfajta funkcionállal is. Az eltérésre (két számítás különbsége abszolútértékben normálva a 4 "gridrefinement"-nél kapott abszolútértékkel) maximum 7 %-ot kaptam, ez a más forrásokból származó (például maga a funkcionál eltéréséből adódó) hibákhoz képest legalább egy nagyságrenddel kisebb. A memória végessége miatt Bader-analízis esetén általában 2-es beállítással dolgoztam (ahol megtehettem ott 4-el), mely az előbb említetteknek megfelelően kielégítő pontosságúnak bizonyult. A kölcsönhatási energia és egyensúlyi távolságok vizsgálatánál használt szakirodalom több helyen elektronsűrűség-különbségre és töltéstranszferre vonatkozó eredményeket is tartalmaz. Ezek a korábbiakhoz hasonlóan kvalitatíve megegyeznek, ám például a töltéstranszfer analízist tekintve olyan részt is találtam, ahol a trendeket tekintve nem mindig azonosak. Saját kutatásom ezekhez képeset annyiban újdonságnak számít, hogy különböző nagyságú klaszterekre és a kétfajta hordozóra nézve, különböző funkcionálokkal konzisztensen elvégeztem a számításokat, melyek, mint később látható, megerős-

sítik az előző alfejezetben megállapított trendeket. A sűrűségkülönbség képzésekor 4-es 'gridrefinement'-et, azaz a valós térbeli háló legfinomabb újrafelosztását használtam. Az elektronsűrűség-különbségképzés eredménye a két atomból álló klaszter és grafén hordozó alkotta rendszer esetén a 16. ábrán látható (izoszint kifejezés alatt adott kontúrfelületet meghatározó pozitív és negatív függvényérték értendő).



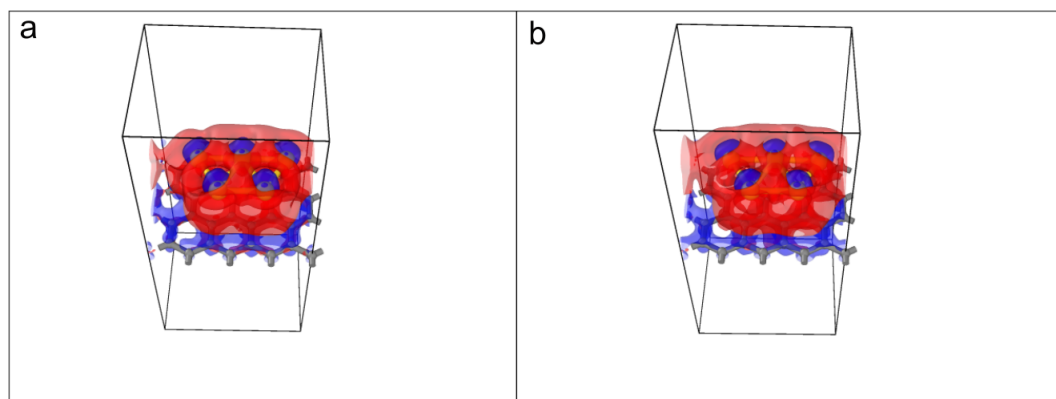
16. ábra. Kettő aranyból álló klaszter és grafén hordozó alkotta rendszer elektronsűrűség-különbsége, $|0.0005| \frac{1}{\text{Bohr}^3}$ izoszint esetén (kék negatív, piros pozitív). a) PBE funkcionállal számolva. b) optB88-vdW funkcionállal számolva.

Az ábrát vizsgálva látható, jellegében a két különböző típusú funkcionállal számolt elektronsűrűség-különbség alig tér el. Ez igaz volt az $n = 3$ és 4 aranyat tartalmazó klaszterekre is, így az ezekre vonatkozó szintfelületek esetén csak a PBE-vel számoltakat jelenítettem meg, melyek a 17. ábrán láthatóak. Az is megfigyelhető, hogy a kis cellaméret miatt a periodikus határfeltétel következtében a szomszédos cellákban megjelenő klaszterek közel vannak az eredetihez, hatásuk az elektronsűrűsége nézve érzékelhető. Kérdés, hogy ez a számszerű eredményekre nézve mekkora befolyással van. Számolásaim során azt találtam, hogy mind a kölcsönhatási energiára, mind a Bader-analízisnél számolt töltéstranszferre nézve elhanyagolható a változás (maximum 0.1 %-ot kaptam).

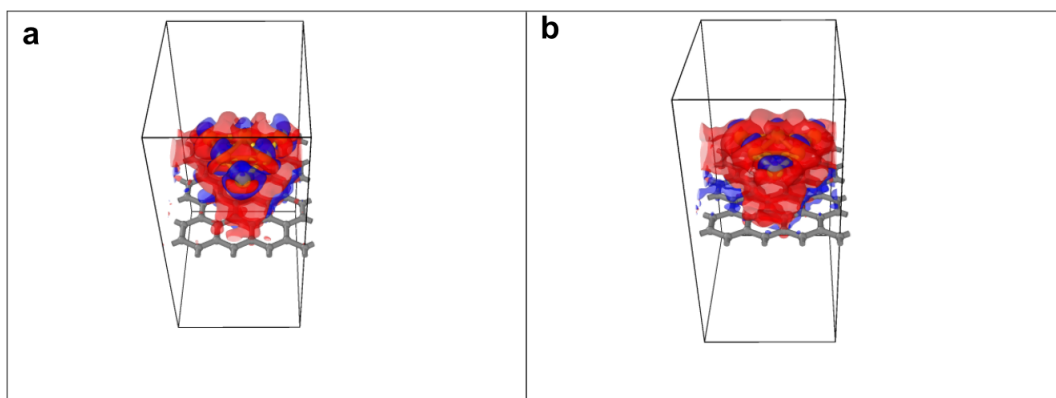


17. ábra. 3, illetve 4 aranyatomot tartalmazó klaszterből és grafén hordozóból álló rendszerek PBE funkcionállal számolt elektronsűrűség-különbsége $|0.0005| \frac{1}{Bohr^3}$ izoszint esetén (kék negatív, piros pozitív).

A 16. és 17. ábrákon látható sűrűségkülönbség felületekhez hasonló ábrázolások a [9] és [8] forrásokban is felfedezhetők, más izofelület értékekkel. A saját sűrűségkülönbségeimet átváltva például a [9] forrásban megjelölt töltéssűrűség dimenzióra, azt találtam, hogy jellegre például 2-es és 4-es klasztereket tartalmazó molekulák elektronsűrűség-különbsége jó egyezést mutatnak az általam számoltakkal, ez igaz a [8] forrásban megjelenőkre is. Az $n = 5$, illetve 6 atomot tartalmazó aranyklaszter esetén az elektronsűrűség-különbségeket a 16. ábrához hasonlóan a 18. és 19. ábrákon jelenítettem meg.



18. ábra. Hat aranyból álló klaszter és grafén hordozó alkotta rendszer elektronsűrűség-különbsége, $|0.0005| \frac{1}{Bohr^3}$ izoszint esetén (kék negatív, piros pozitív). a) PBE funkcionállal számolva. b) optB88-vdW funkcionállal számolva.



19. ábra. Hat aranyból álló klaszter és grafén hordozó alkotta rendszer elektronsűrűség-különbsége, $|0.0005| \frac{1}{\text{Bohr}^3}$ izoszint esetén (kék negatív, piros pozitív). a) PBE funkcionállal számolva. b) optB88-vdW funkcionállal számolva.

A 18. és 19. ábrákon látható, hogy az 5 és 6 aranyatomból álló klasztereket tartalmazó molekulák esetén a van der Waals kölcsönhatást is leíró optB88-vdW funkcionál adta elektronsűrűség-különbség jellegében eltér a PBE-vel számolttól. Maga az elektronsűrűség-különbségének képe is más, mint az előbbi három esetben (kisebb klaszterek), a klasztereket körülvevő felhők jóval kiterjedtebbek a hordozó felett. A 16. - 19. ábrákon látható pozitív-piros tartományok a nagyobb elektronsűrűségű, míg a negatív-kék részek a kisebbeket jelölik, tehát az előbbiekre, míg az utóbbiak felől elmozdul az elektronfelhő. A következőkben bemutatott töltésanalízis során nemcsak a teljes töltéstranszfert, hanem az egyes atomokra vonatkozót is kiszámítottam, melyekből a szélsőértékeket elemeztem. Ezek megerősítik a sűrűségkülönbségek ábráin láthatóakat: $n \leq 4$ aranyatomot tartalmazó klaszterek esetén a hordozóhoz legközelebbi aranyatomról a hordozó irányába, valamint a többi aranyatom felé elmozdul a töltéssűrűség. A két nagyobb klaszter esetén pedig az elektronfelhő "szétkenődött", a töltéstranszfer térben az előző esethez képest sokkal inkább izotrop. A klaszter és hordozó közötti kölcsönhatás jellegét további számolásokkal is lehet vizsgálni, melynél számszerűen jellemezhetőek a kialakult kötések, például az úgynevezett *kovalens* (és nem kovalens) *kölcsönhatási indexszel* [26]. A sűrűségkülönbség képzés után elektronszerkezet és transzportszámításoknál fontos töltéstranszferre vonatkozó vizsgálatokat végeztem el Bader-analízissel a 3.1.2. leírtaknak megfelelően. Az analízis során alapvetően a klaszter és a hordozó közötti töltésmozgásra voltam kíváncsi. A vizsgálat arra irányult, hogy vajon az adott klaszter a hordozóra nézve elektront adó, tehát donor vagy elektron elvonó/befogadó, tehát akceptor viselkedést mutat. A 3.1.2. részben már kifejtett okok miatt a 2 és 3 aranyatomból álló klaszter tartalmazó esetekben 4-es, a többinél pedig 2-es "gridrefinement"-et alkalmaztam. Az adott rendszer esetén a klaszterre, illetve a hordozóra vonatkoztatott töltéstranszfer az

elektron töltésének megfelelő egységben vett értéke a 4. táblázatban látható.

4. táblázat. Különböző méretű klaszterekből, valamint grafénból álló rendszerek esetén a klaszterre, illetve a hordozóra vonatkoztatott, Bader-analízissel számolt töltéstranszfer értéke.

Klaszter mérete	Hordozóra vonatkoztatott töltéstranszfer PBE funkcionállal számolva	Klaszterre vonatkoztatott töltéstranszfer PBE funkcionállal számolva	Hordozóra vonatkoztatott töltéstranszfer optB88-vdW funkcionállal számolva	Klaszterre vonatkoztatott töltéstranszfer optB88-vdW funkcionállal számolva
2	-0.0478	0.0473	-0.0276	0.0271
3	0.0379	-0.0399	0.0225	-0.0244
4	-0.0009	0.0020	-0.0080	0.0092
5	-0.0598	0.0629	-0.0596	0.0627
6	0.0190	-0.0167	0.0060	-0.0040

A táblázatot nézve szembetűnő jellemző, hogy az értékek nagysága igen kicsi, a 10^{-2} nagyságrendbe esnek. A klaszterről elvándorló töltés, mely a 4. táblázatban negatív előjelet jelent, a hordozóra nézve n-típusú, míg a pozitív előjelű p-típusú adalékolásként értelmezhető. A trendet, miszerint 2, 4 és 5 aranyatomot tartalmazó klaszterek esetén p-típusú, míg a 3 aranyatomot tartalmazó esetén n-típusú adalékolásról van szó a [8] és [9] források is megerősítik (6 aranyatomot tartalmazó klaszterre vonatkozó információval egyik sem szolgál). A számszerű összehasonlítás nehézkes, a források közül, melyekben valamilyen fajta töltésanalízis szerepel csak a két említett használja a Bader-analízist, ebből az egyik csak PBE funkcionált alkalmaz, ráadásul a rendszerek mérete sem ugyanaz! Mindezek ellenére az eredményeim ezekkel összehasonlítva kvalitatíve jónak tekinthetők.

4.2. Klaszterek és grafén nanoszalag hordozó kölcsönhatása

Miután aranyklaszterek és grafén hordozó alkotta modellrendszeren vizsgáltam a klaszter és hordozó kölcsönhatását kvalitatíve és számszerűen is kielégítően leíró módszereket, a kiválasztottak (PBE-D3, PBE, optB88-vdW) segítségével a következő lépés ugyanezen rendszerek tanulmányozása, azzal a kivétellel, hogy a hordozót grafén nanoszalagra kell cserélni. Mindezt végre is hajtottam, az egyensúlyi geometriákra, az egyensúlyi klaszter-hordozó távolságokra, kölcsönhatási energiára, illetve elektronsűrűség-különbségekre nézve az előző résszel csaknem megegyező eredményeket kaptam (a számok persze eltérnek,

de a trendek ugyanazok, kvalitatíve minden egyezik), ez alapján bízni lehet abban, hogy a grafén nanoszalag esetén a korábban validált funkcionálok továbbra is jól teljesítenek. A szakirodalomban nem találtam klaszter és nanoszalag alkotta rendszerre vonatkozó számolást, így eredményeim újdonságnak számítanak! A grafén hordozó esetén kapott eredményekkel egyezőket nem jelenítettem meg, mindössze a Bader-analízis által adott töltéstranszfer mértékét foglaltam össze, ez feltűnően eltér a grafén hordozót tartalmazó rendszereknél kapott eredményekhez képest. Az értékek az 5. táblázatban láthatóak.

5. táblázat. Különböző méretű klaszterekből, valamint grafén nanoszalagból álló rendszerek esetén a klaszterre, illetve a hordozóra vonatkoztatott, Bader-analízissel számolt töltéstranszfer értéke.

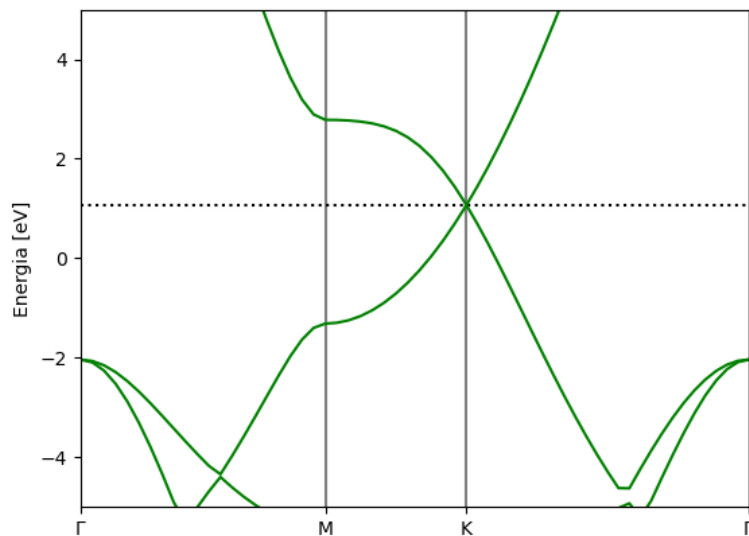
Klaszter mérete	Hordozóra vonatkoztatott töltéstranszfer PBE funkcionállal számolva	Klaszterre vonatkoztatott töltéstranszfer PBE funkcionállal számolva	Hordozóra vonatkoztatott töltéstranszfer optB88-vdW funkcionállal számolva	Klaszterre vonatkoztatott töltéstranszfer optB88-vdW funkcionállal számolva
2	-0.0608	0.0612	-0.0685	0.0689
3	0.0016	-0.0011	-0.0807	0.0812
4	-0.0102	0.0105	-0.0677	0.0679
5	-0.0831	0.0835	-0.0984	0.0987
6	0.0299	-0.0294	0.0041	-0.0037

A grafénhez hasonlóan itt is viszonylag kicsi a töltéstranszfer mértéke, az 5. táblázatot vizsgálva látható, hogy a $n < 6$ aranyatomot tartalmazó klaszterig a klaszter p-típusú adalékolóként, míg $n = 6$ aranyatomot tartalmazó klaszter esetében n-típusúként viselkedik. Az is látható, hogy $n = 3$ aranyatomot tartalmazó klaszter esetén a PBE és optB88-vdW funkcionálok nemcsak értékben, előjelben is ellenkező eredményt adnak, továbbá a 4. táblázat értékeit tekintve a különbség szembetűnő a grafént, illetve a grafén nanoszalagot tartalmazó rendszerek között. Később látható, hogy az elektronszerkezetben (például sáv szerkezet) a grafén nanoszalag jelentősen eltér a graféntől, ez is oka lehet a töltéstranszferbeli eltérésnek. Ami viszont valószínűbb, hogy az eltérő bemeneti paraméterek okozták a különbséget (erre nagyon érzékeny volt a Bader-analízis). Erre példák a páratlan számú atomot ($n = 3$ és 5) tartalmazó klasztereknél végrehajtott spin-polarizációt tartalmazó számolásokhoz kapcsolódó extra beállítások. A GPAW egyes atomokra vonatkozó mágneses momentumokat számol, az atomok környezetében önkényesen kijelölt, valós térrészben felintegrálja a teljes elektronsűrűségéből számolt spinsűrűséget ($\alpha = \frac{1}{2}$ - és $\beta = -\frac{1}{2}$ -spinű

elektronsűrűségek különbsége). Ezen atomi mágneszettségeket összegezve adódik a konvergált számolás végén a teljes mágneses momentum. A számolások során a kezdeti teljes mágneses momentumot, illetve az elektronsűrűségre vonatkoztatott önkonzisztens számolás paramétereit (például betöltési szám eloszlásának alakját) kellett variálni fizikailag interpretálható (egy párosítatlan spin) eredmény érdekében. Könnyű belátni, hogy a paraméterek változtatásával az elektronsűrűség, és így a végső atomi mágneses momentum is eltérő értékekhez konvergál.

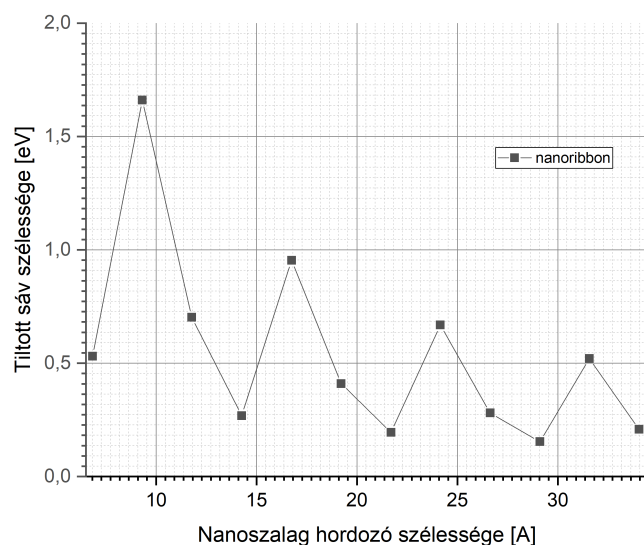
4.2.1. Sávszerkezet

Az elektronszerkezeti számolások közül először a grafén nanoszalag hordozók, illetve klasztereket is tartalmazó rendszerek sávszerkezetére vonatkozóakat végeztem el a 3.2.2. részben leírtaknak megfelelően. Az egyszerűség kedvéért inentől kezdve csak az eddigiekben tárgyalt problémákat jól reprezentáló Au₃, azaz 3 aranyatomot és Au₆, azaz 6 aranyatomot tartalmazó klaszterek és grafén nanoszalag hordozó alkotta modelleket vizsgáltam (a geometriára vonatkozó trend is különbözik, ráadásul az Au₃ klaszter spin-polarizált)! Fontos hangsúlyozni, hogy a grafén, illetve grafén nanoszalag sávszerkezetére vonatkozó, különböző módszerrel végrehajtott számításokra a szakirodalomban számos példát találni. Esetemben ezen rendszerekre elvégzett számolások arra szolgáltak, hogy a kölcsönhatás vizsgálatánál validált funkcionálok elektronszerkezeti számításokra vonatkozó érvényességét is megerősítsem. A grafén diszperziós relációja jól ismert, a 2. ábrán fel is tüntettem. Itt a 2. részben megjelenítettel ellentétben az egydimenzióra 'leprojektált', a 2. ábrán látható Brillouin-zónabeli $((k_x, k_y))$ $\Gamma = (0, 0)$, $M = \frac{\pi}{a}(1, -1/\sqrt{3})$ és $K = \frac{4\pi}{3a}(1, 0)$ (itt a a rácsállandó) pontok érintésével felvett sávszerkezetet számoltam ki és az egyszerűség kedvéért az ASE beépített ábrázoló modulja segítségével kapott eredményt tüntettem fel 20. ábrán.



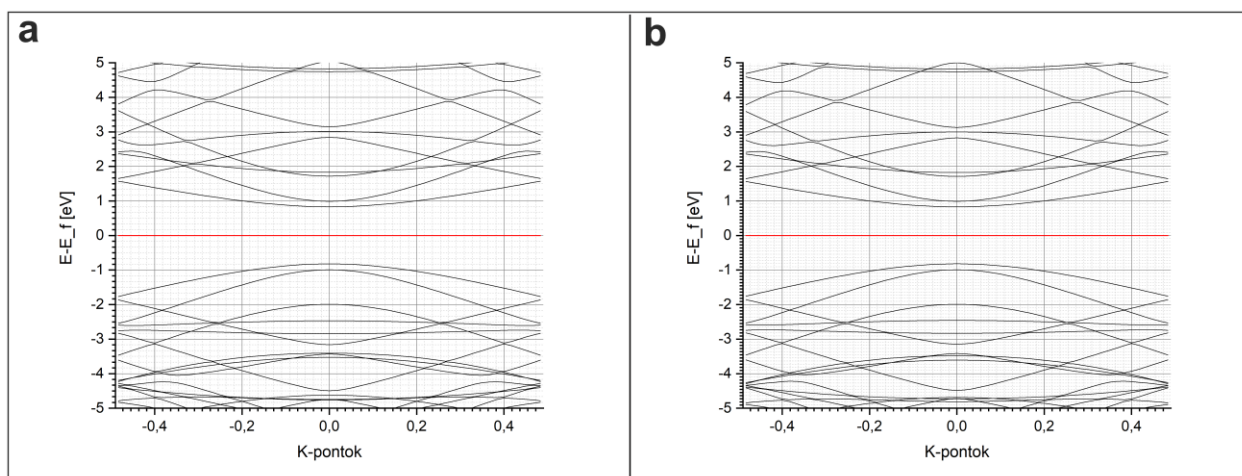
20. ábra. Grafén első Brillouin-zónájában a Γ -M-K- Γ útvonalon felvett diszperziós reláció. A Fermi-energia szaggatott vonallal van jelölve.

A 20. ábrát tekintve jól látható, hogy a vegyérték- és vezetési sáv összeér a K pontban és annak környezetében a reláció lineáris. A 2.1. részben említetteknek megfelelően a nanoszalagok szélességüktől függően fémek, illetve gyakrabban félvezető tulajdonságokat mutatnak. Számításaim során a konvergencia könnyebb elérése érdekében nem egész n szélességű nanoszalagokat, hanem "fél" sorral kiegészítetteket vettem (csak teljes hatszögek találhatóak a struktúrában), így a 2.1. részben említett hárommal való oszthatóság sosem teljesült, ám a 3-as periódusú oszcilláció a tiltott sáv szélességében így is felfedezhető. Ezt igyekeztem szemléltetni, mikor a 21. ábrán megjelenítettem a PBE funkcionállal számolt (gyors és a 4.1.1. részben indokoltak miatt számszerűen is helyes) tiltott sáv szélességét a nanoszalag szélességének függvényében, ehhez nagyon hasonló található a [24] forrásban is.



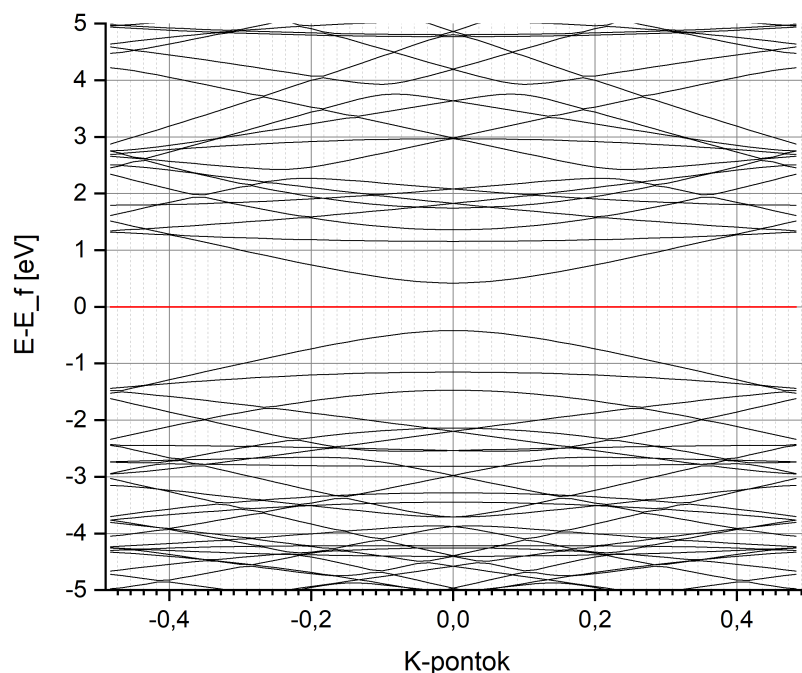
21. ábra. Grafén nanoszalag tiltott sávjának szélessége a nanoszalag szélességének függvényében.

Az ábrán az oszcilláción kívül még jól megfigyelhető a növekvő szélességgel a zérus értékhez történő konvergencia, ami a grafén határesetete. A szimulációk során az Au₃ aranyklaszterhez $n = 3 + 1/2$, illetve az Au₆-hoz $n = 4 + 1/2$ szélességű nanoszalagot használtam, ezek tiltott sávjának szélessége a 21. ábra második, valamint harmadik pontjához tartozik. Az említett hordozók Fermi-energiával vett diszperziós relációjának különbségét a 22. és 23. ábrán jelenítettem meg (piros vonal jelzi a Fermi-szintet).



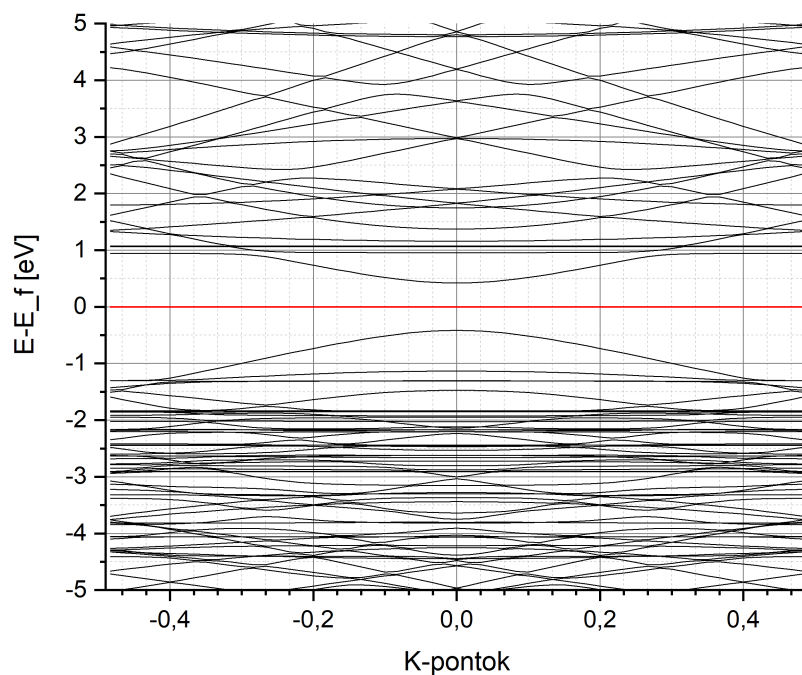
22. ábra. Au₃ klaszter grafén nanoszalag hordozójának sáv szerkezete: a) PBE funkcionállal b) optB88-vdW funkcionállal számolva.

A 22. ábrán az összehasonlítás kedvéért az elektronszerkezeti számításoknál használt mindkét funkcionál adta sáv szerkezetet megjelenítettem, látható, hogy a két funkcionál hasonló eredményt ad, arról, hogy a disperziós kölcsönhatás nem módosítja jelentős mértékben az elektronszerkezetet a [8] forrás is beszámol. Ez a továbbiakban is igaz marad, ezért a felesleges ismétlés elkerülése végett csak a PBE funkcionállal végrehajtott számítások eredményét tüntettem fel.



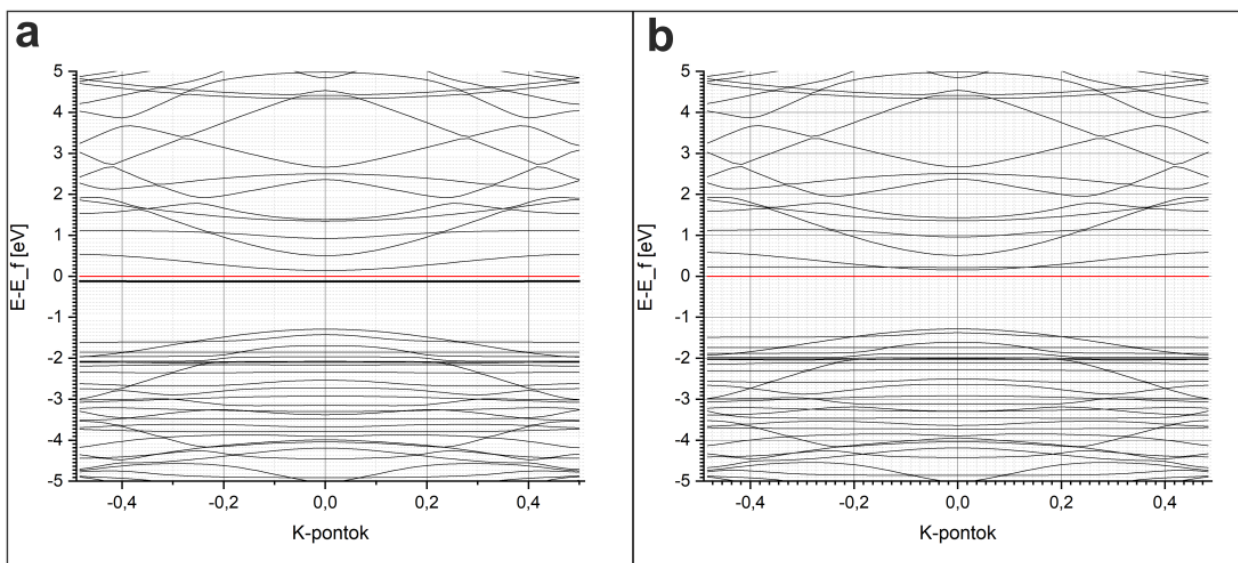
23. ábra. Au6 klaszter grafén nanoszalag hordozójának PBE funkcionállal számolt sáv szerkezete.

A 22. és 23. ábrák jól tükrözik a hordozó félvezető viselkedését és látszik a két különböző szélességű nanoszalag esetén a Γ -pontban vett tiltott sáv szélességének eltérése. Érdekes kérdés, hogy a klaszterek jelenléte hogyan módosítja a kiszámított disperziós relációt, az erre vonatkozó számításaim egyediek a grafén nanoszalag hordozó esetén, a szakirodalomban nem találtam erre vonatkozó, szisztematikusan elvégzett vizsgálatot! A választ az Au6 klasztert tartalmazó rendszer esetén a 24. ábra adja meg.



24. ábra. Au6 klasztert tartalmazó rendszer PBE funkcionállal számolt sávszerkezete.

A 24. ábrát a 23.-al összehasonlítva látható, hogy a Fermi-szint környékén semmi látványos változás nem történt, a vegyérték- illetve vezetési sávban pedig az állapotok "sűrűsödése" figyelhető meg. Ezen tapasztalat megerősíti a feltételezést, miszerint a hordozó síkjával párhuzamos, attól tipikusan $d \approx 3$ Å távolságban található klaszter nem befolyásolja jelentősen a hordozó sávszerkezetét a Fermi-szint környékén, ahol például elektrontranszport esetén az "izgalmas" események zajlanak. Az Au3 klaszter esetén már más a helyzet. A spin-polarizált számítás miatt az α -, illetve β -spinű elektronok alkotja diszperziós reláció egy fontos dologban szembeutőően eltér, ahogy azt a 25. ábra is mutatja (vastag feketével kiemelt energiaszint).

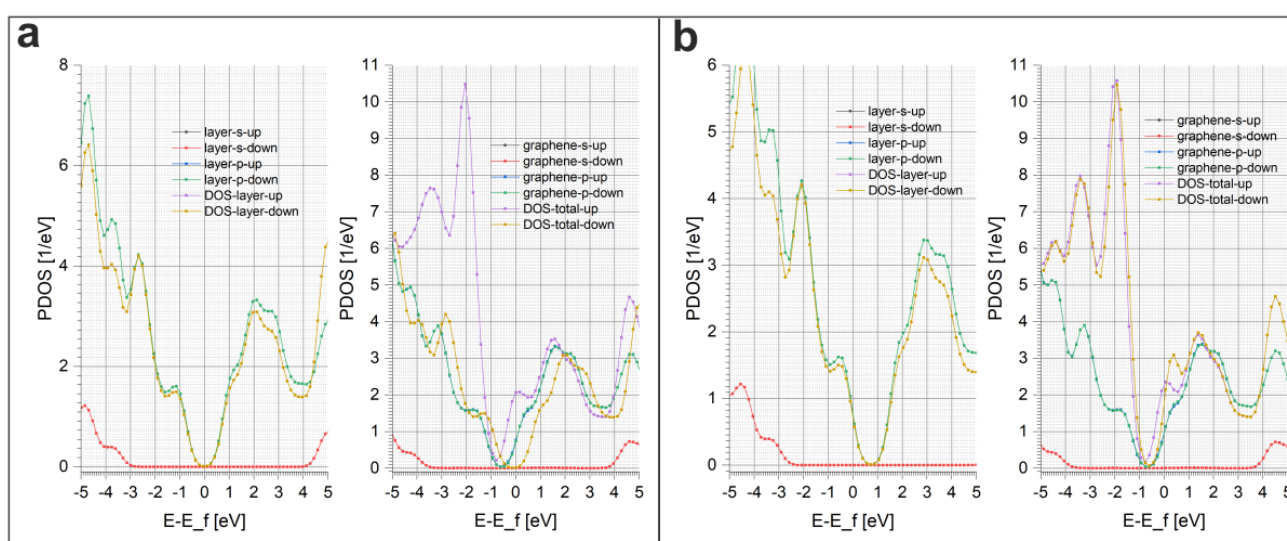


25. ábra. Au₃ klasztert tartalmazó rendszer PBE funkcionállal számolt: a) α -spinű b) β -spinű sávszerkezete.

Noha mindkét spin esetén a Fermi-szint a sáv közepéről jelentős mértékben eltolódott a vezetési sáv felé (mint például egy n-típusú adalékoló szint esetén), az α -spinű sávszerkezetnél a hordozó tiltott sávjában a vezetési sávhoz közelebb feltűnik egy szint (vastag feketével emeltem ki), amelyről egyéb számításaim kimutatták, hogy az a legalacsonyabbban be nem töltött Kohn-Sham-pálya (Lowest Unoccupied Molecular Orbital - LUMO). A diszperziós relációt jellemző karakterisztikus mennyiségek: az E_f Fermi-energia, E_v a valencia/vegyértéksáv teje/ legmagasabban betöltött Kohn-Sham-pálya (Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO), és E_c a vezetési sáv alja/LUMO. A DFT-ben a GGA funkcionálok adta kvázi-részecske képben a HOMO a legmagasabban betöltött energiaállapotot, a LUMO a legalacsonyabb be nem töltöttet, a kettő közötti különbség pedig a tiltott sáv méretét adja meg. A Fermi-energia véges hőmérsékleten pedig a HOMO, illetve minden más külső perturbáció nélkül a hőmérsékleti fluktuáció összege. Ezek szerint az Au₃ klaszter hatására látható módon lecsökken mindkét spinű elektronok számára a tiltott sáv szélessége, az α -spinűek esetén a viszonylag magas hőmérséklet miatt a Fermi-szint a LUMO közvetlen közelében, inkább felette helyezkedik el, emiatt elviekben már termikus gerjesztéssel is lehet nagyobb számú elektront vezetésre bírni. Az alkalmazott GGA-, illetve nem-lokális funkcionálok kvázi-részecske képén túllépő hibrid-funkcionálok a tiltott sávra nagyobb értéket adnak (a PBE és többi funkcionál is jellemzően alulbecsüli), de kvalitatíve nem változtatnak a sávszerkezeteken.

4.2.2. Teljes és projektált állapotssűrűség

Az aranyklaszterek és grafén nanoszalag hordozó közötti kölcsönhatás, valamint ezen rendszerek elektronszerkezetének vizsgálatához egyaránt tartozik a projektált és teljes állapotssűrűség kiszámítása. Ezeket a 3.2.1. részben leírtaknak megfelelően hajtottam végre, az eredmények itt is egyedinek számítanak, a szakirodalomban nem találtam erre vonatkozó számításokat. Először az Au₃ klasztert tartalmazó rendszer hordozójának külön (klaszter nélkül), illetve klaszterrel együtt való, PBE és optB88-vdW funkcionállal számolt projektált és teljes állapotssűrűségét jelenítettem meg a 26. ábrán.

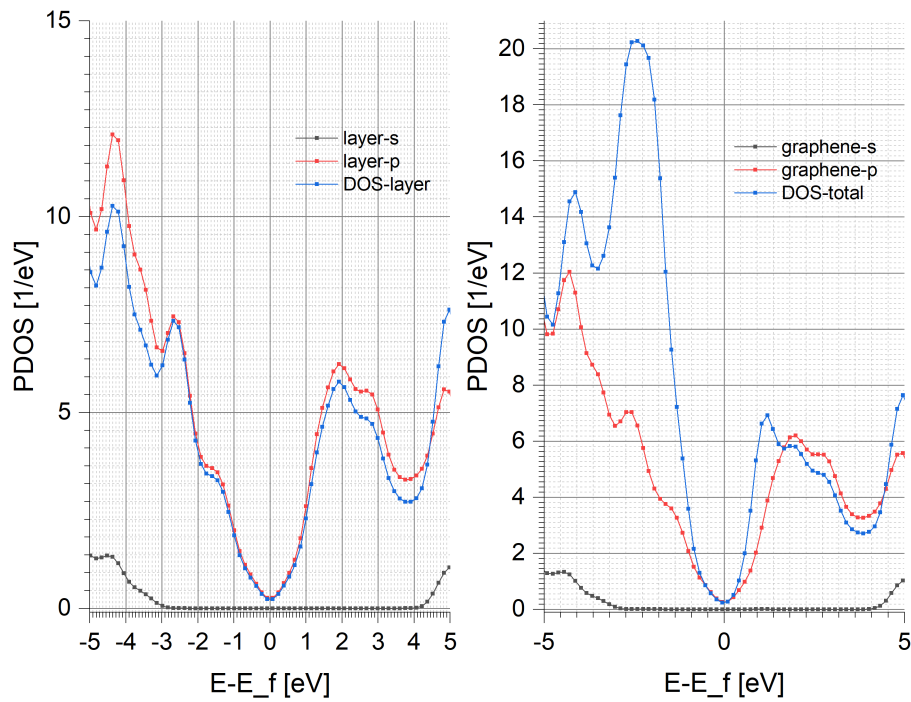


26. ábra. Au₃ klaszter hordozójának projektált és teljes állapotssűrűsége klaszter hiánya (adott ábrán jobboldali) és megléte (adott ábrán a baloldali) esetén: a) PBE funkcionállal b) optB88-vdW funkcionállal számolva.

A két különböző típusú funkcionál adta ábrák itt is hasonlóak, ezért az előzőekkel analóg módon továbbra is csak a PBE-vel számolt eredményeket fogom megjeleníteni. A 26. ábrát tekintve látható, hogy a várakozásnak megfelelően a hordozó legalsó betöltött (Fermi-szint, azaz nullszint alatti) sávját a szénatomok p-pályáinak járuléka adja. Az állapotssűrűség a klaszter megjelenésének hatására némileg módosul, a Fermi-szinttől számított 3 eV-ra mind az s-, mind a p-pályáknál új csúcs jelenik meg, ami az aranyatomok pályáival való enyhe hibridizációra utal, viszont az α - és β -spinű PDOS-ok megegyeznek (a spin-polarizáció hatására a klaszter+hordozó rendszerben csak a DOS különböző a kétfajta spinre). Megfigyelhető továbbá, hogy a különböző pályákra projektált DOS-ok összege nem teljesen adja ki a teljes DOS-t (sőt néhol a PDOS nagyobb, mint a DOS). Ennek fő oka, hogy ezen mennyiségek kiszámításakor egyfajta kisimítást használ a GPAW, mely csökkenti a pontosságot, de "szébbé" teszi az ábrát, továbbá a fejlesztők mesterségesen

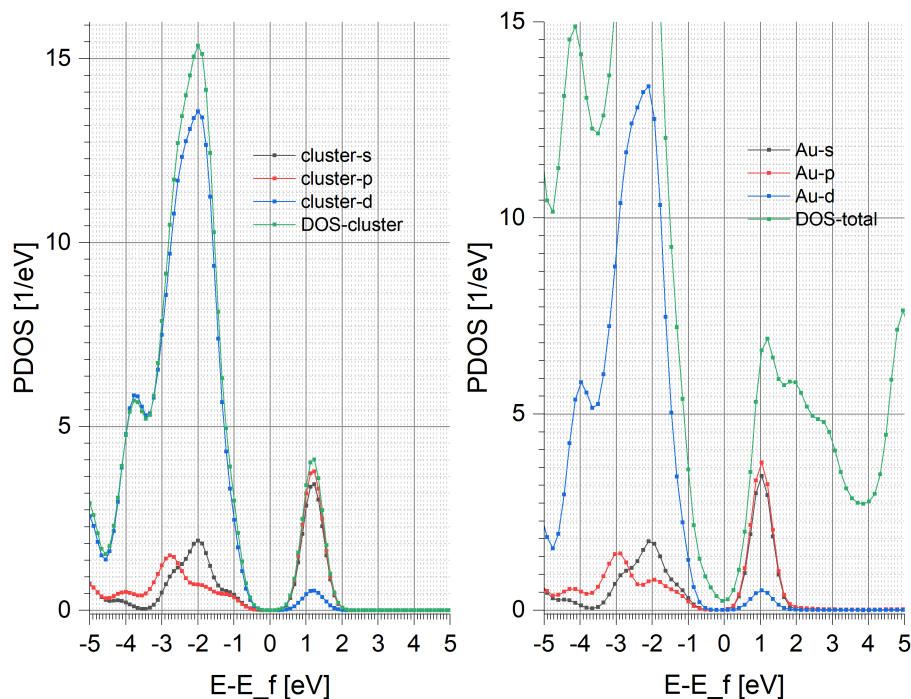
megjelenő nagy csúcsokról is beszámolnak [47].

Az Au₆ klasztert tartalmazó rendszer hordozójára a klaszter jelenléte nélkül és jelenléte esetén szintén kiszámoltam a PDOS-t és a DOS-t, ezek a 27. ábrán láthatóak.



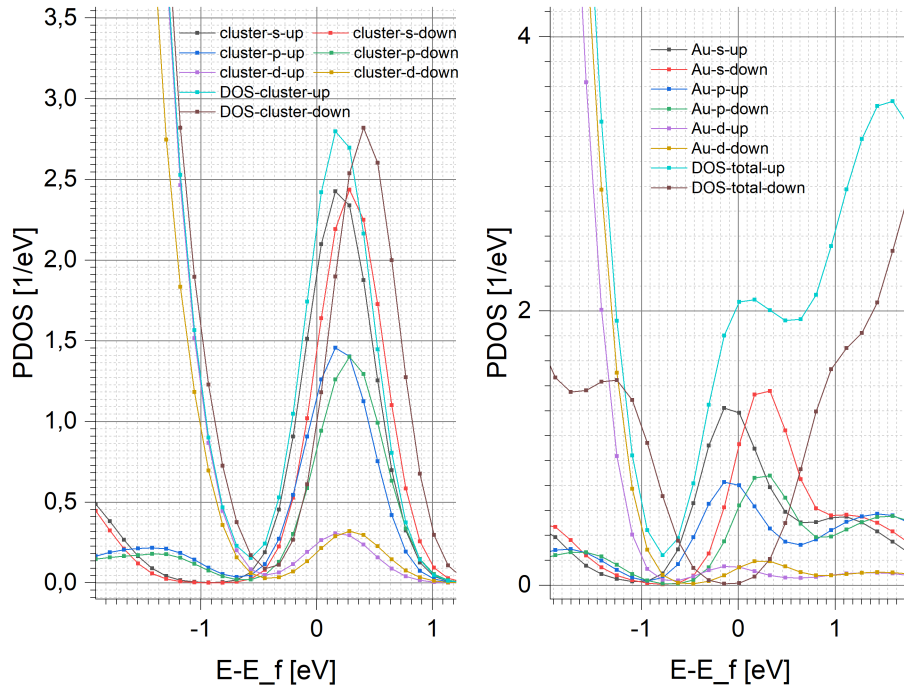
27. ábra. Au₆ klaszter hordozójának PBE funkcionállal számolt projektált és teljes állapotsűrűsége klaszter hiánya (az ábrán jobboldali) és megléte (az ábrán a baloldali) esetén.

Ezen esetre ugyanazok mondhatóak el, mint az előzőre azzal a kivétellel, hogy itt spinpolarizáció sincsen, a hordozó PDOS-ja a klaszter jelenléte esetén sem változik meg nagyon (nagyobb energiákon azért itt is megjelennek plusz csúcsok). A 28. ábrára tekintve jól látható, hogy a hordozó és az Au₆ klaszter PDOS-jai hogyan adják ki teljes DOS-t.



28. ábra. Au₆ klaszternek PBE funkcionállal számolt projektált és teljes állapotsűrűsége hordozó hiánya (az ábrán jobboldali) és megléte (az ábrán a baloldali) esetén.

Míg a grafén nanoszalag esetén a p-pályákból, az aranyklaszternél jórészt a d-pályákból keverhető ki a HOMO. Itt noha periodikus határfeltételt alkalmaztam, az aranyklaszter önmagában nem rendelkezik diszkrét translációs invarianciával a tér egyik irányában sem, emiatt szigorúan véve esetemben pályákról vagy szintekről és nem pedig sávokról lehet beszélni. Ha a teljes rendszer (hordozó+klaszter) DOS-ját összehasonlítjuk ugyanezen rendszer aranyatomjainak, illetve a hordozó 27. ábra jobboldali részén látható PDOS-jával, megállapítható, hogy az Au₆ klaszter és nanoszalag hordozó alkotta rendszer DOS-ja a Fermi-szint környékén a szénatomok p-pályáinak és az aranyatomok d-pályáinak keveredéséből adódik (mivel a vizsgálat elsődleges tartomány a Fermi-energia környéke, a fő szerepet mindig a vegyértékpályák játsszák). Végül az Au₃ aranyklaszterre kapott mennyiségeket mutatom be a 29. ábrán, melyekkel talán legjobban összehasonlíthatóak a sávszerkezet számításnál kapott eredmények.

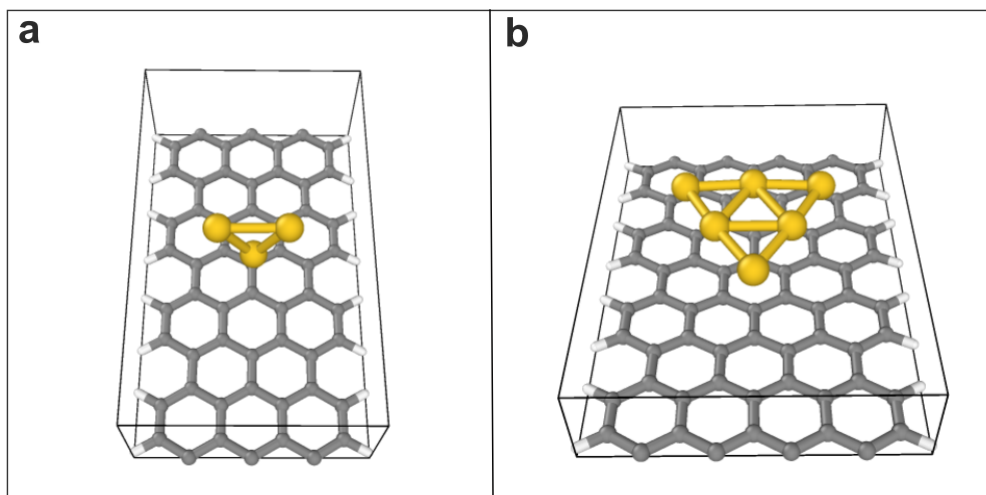


29. ábra. Au₃ klaszternek PBE funkcionállal számolt α - és β -spinű projektált és teljes állapotossűrűsége hordozó hiánya (az ábrán jobboldali) és megléte (az ábrán a baloldali) esetén.

Csak az Au₃ klaszterre vonatkozó mennyiségeket tekintve (29. ábra bal oldala) is látható már a spin-polarizáció hatása. Érdekes, hogy a Fermi-szint "belecsúszik" a LUMO-ba, ahol már nem a d-, hanem az s-pályák adta járulék dominál, ráadásul a Fermi-energián az α -spinű PDOS egyértelműen magasabb a β -spinűnél, tehát a polarizáció az α -spin irányába mutat. Hasonló jelenség lép fel a hordozó jelenlétében is, az α - és β -spinű sávok szétválása még élesebb. Ahogy az a sáv szerkezet esetén a 25. ábra és a jelenleg tekintett 29. ábra összehasonlítása során megfigyelhető, az Au₃ klaszter és hordozó alkotta rendszerben valóban a klaszter elektronjai közül az α - és β -spinűek energiájának szétválása miatt jelenik meg a hordozó tiltott sávjának közepén egy szint, melynek energiája a rendszer Fermi-szintjével lesz közel hasonló. Itt a sáv az p-, d-, de leginkább az s-pályák járulékaként jelenik meg. Mindezek alapján az eredetileg félvezetőként viselkedő nanoszalag esetében a spin-polarizáció miatt gyenge vezetés lehet várni, kérdés, hogy a transzportszámítások tényleg ezt tükrözik-e.

4.3. Transzportszámítások

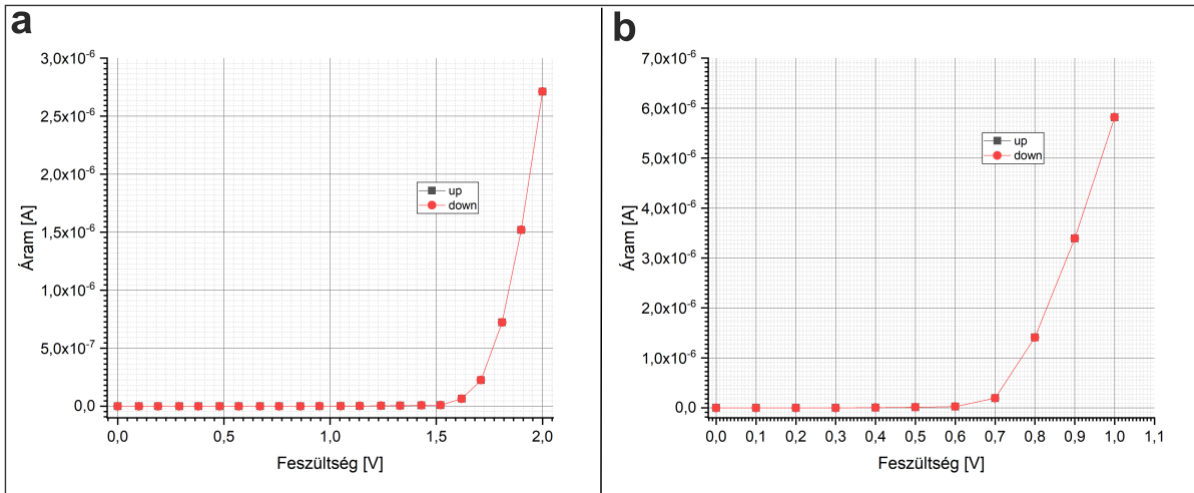
A 4. részben utolsóként bemutatom az előző részben már vizsgált, a 30. ábrán látható módon minimálisan módosított modellrendszereken keresztül, hogy az elektrontranszport szimulációja során milyen mennyiségek számíthatóak ki és az eredményekből milyen alapvető következtetések vonhatóak le.



30. ábra. Transzportszámításokhoz használt a) Au₃ klaszter és nanoszalag b) Au₆ klaszter és nanoszalag alkotta rendszer.

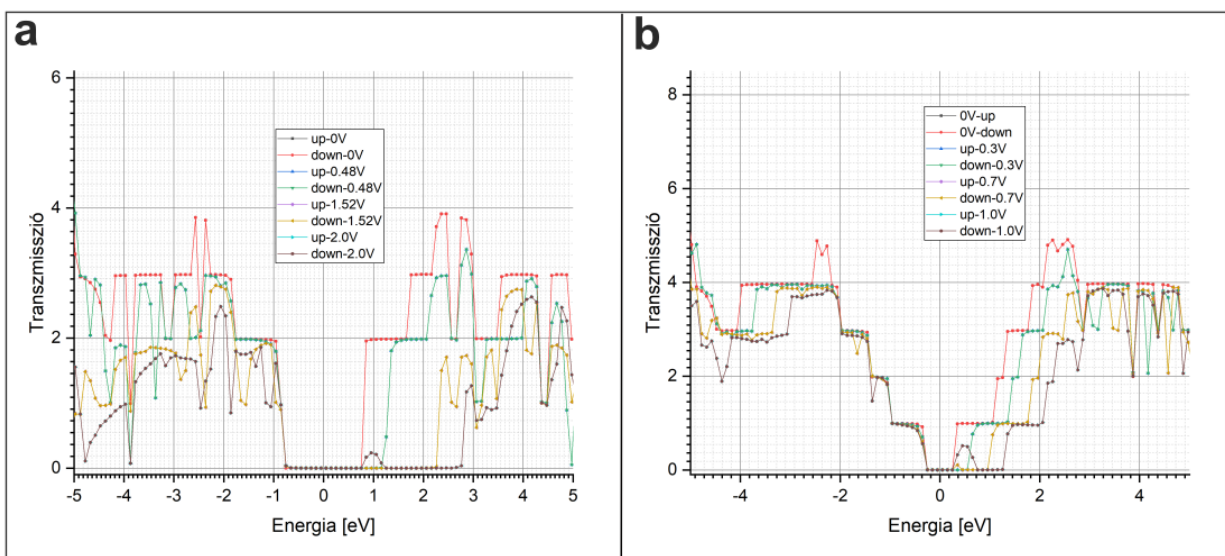
4.3.1. Elektrontranszport grafén nanoszalagban

A 3.3. részben leírtak alapján végeztem el a transzportszámolásokat és az analízist. A 30. ábrán látható rendszerek esetén két elemi cellányi nanoszalag a teljes szalag két végén szerepelt kontaktusként. Funkcionálként PBE-t használtam (az OpenMx-ben a validált funkcionálok közül ez állt rendelkezésre), a PAO bázisfüggvényekben esetén a hidrogénatomnál s-, a szénatomnál s- és p- az pedig aranyatomnál s-, p-s és d-pályákat vettem figyelembe (vegyérték). A szakirodalmat elemezve azt találtam, hogy a nanoszalagban lezajló transzportra vonatkozóan mind kísérleti, mind szimulációs módszerekkel részletes vizsgálatokat végeztek. Az itt található eredmények kvalitatíve jó egyezésben vannak a saját számításaimmal, ez a transzportszámításaim helyességét tekintve ígéretes. Elsőként az Au₃ és az Au₆ klaszterek hordozóinak áram-feszültség karakterisztikáját (I-V-görbe) és energiatérbeli transzmissziós függvényét vizsgáltam. Az I-V-görbe a 31. ábrán látható.



31. ábra. a) Au₃ klaszter nanoszalag hordozójának b) Au₆ klaszter nanoszalag hordozójának áram-feszültség karakterisztikája.

A görbék jól tükrözik a 22. és 23. ábrákon látható félvezető tulajdonságát a nanoszalagoknak. A 30. ábra a) és b) részét tekintve látható, hogy az Au₃ klaszter hordozójának nyitófeszültsége tiltott sávjának 1.7 eV szélességével, az Au₆ klaszter hordozójának nyitófeszültsége pedig tiltott sávjának 0.7 eV szélességével arányos, mindkét karakterisztika az elvárásnak megfelelően exponenciális. Ehhez hasonló I-V-görbéket találhatók például a [11] és [14] forrásokban, ahol szintén DFT-n alapuló NEGF számításokat végeztek. A hordozók energiatérbeli $T(E)$ transzmissziós függvénye a kontaktusok közé kapcsolt különböző értékű feszültségek esetén a 32. ábrán látható.

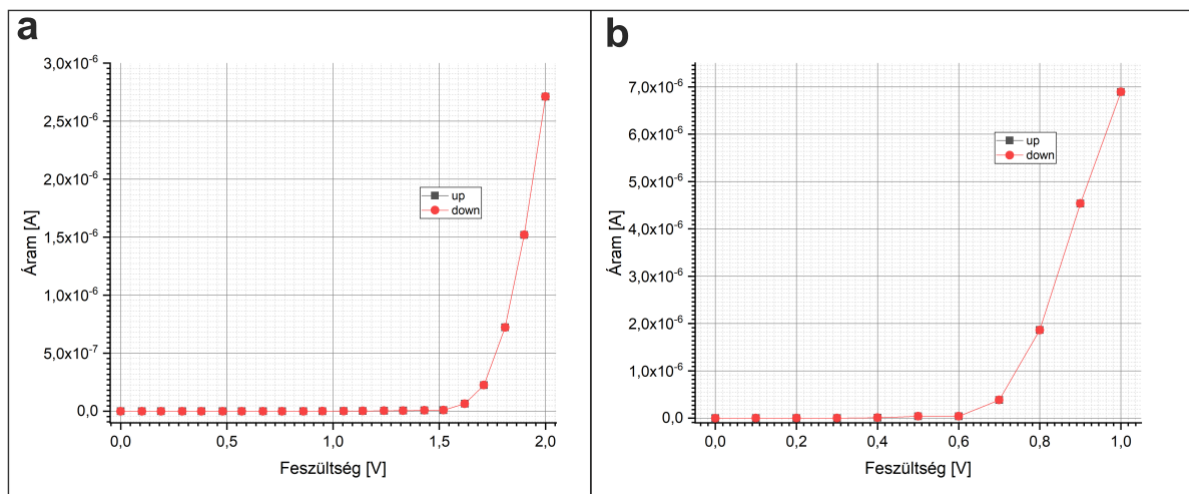


32. ábra. a) Au₃ klaszter nanoszalag hordozójának b) Au₆ klaszter nanoszalag hordozójának transzmissziós függvénye különböző feszültségértékek esetén.

Az OpenMx konvencionálisan a bal oldali kontaktus kémiai potenciálját (Fermi-energia és hőmérsékleti fluktuációk okozta kiszélesedés együttese) tekinti referenciapontnak. A 30. ábrán látható, hogy az Au₃ klaszter esetén a tükröszimmetria miatt a két kontaktus atomjai invariánsak a szimmetria-transzformációra, az Au₆ klaszter esetén pedig a klaszter "csúcsa" felé eső kontaktus volt ez a bizonyos baloldali. A 32. ábra jól mutatja, hogy mindkét hordozónál zérus feszültségen feltűnnek a 2.3. részben említett vezetőképességkvantáláshoz kapcsolódó lépcsők (a (18) képlet szerint vezetőképesség a vezetőképességkvantum szorozva a transzmisszióval, ez a ballisztikusnál általánosabb esetben is igaz marad [38]), a zérus kémiai potenciál/Fermi-energia környékén a transzmissziós és így a vezetőképesség is zérus, hiszen félvezetőről van szó. A lépcsők magasságát, tehát az adott energián nyitott csatornák számát alapvetően a transzportirányra merőleges irányban a nanoszalag szélessége határozza meg, melyet az elektronok Fermi-hullámhosszával összevetve ezen szám maximuma (legmagasabb lépcső) elméleti úton is kiszámolható. Az is látszik, hogy véges feszültség hatására egyrészt eltolódik, másrészt "lekerekedik" az addig éles lépcsőkből álló transzmissziós függvény és kellően nagy feszültség esetén pedig (Au₃ klaszter hordozója esetén $V_{bias} \approx 2.0$, az Au₆ klaszter hordozójánál pedig $V_{bias} \approx 1.0$ V) megjelenik a kémiai potenciál környékén egy részben nyitott vezetési csatorna/módus (az ábrán $T \approx \frac{1}{2}$ kis kúp). Utóbbi helyességét megerősíti a [12] forrás is.

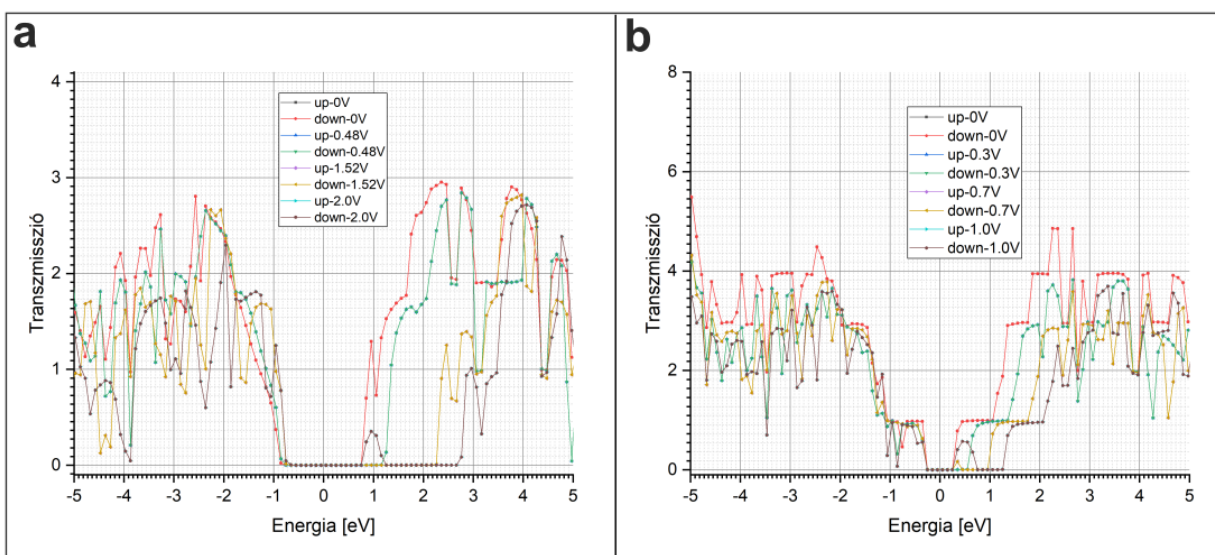
4.3.2. Elektrontranszport klaszter és grafén nanoszalag alkotta rendszerben

A továbbiakban felmerül a kérdés, hogy az imént elemzett transzport hogyan változik a grafén nanoszalagokban, ha a klaszterek rájuk kerülnek. A szakirodalomban nem találtam ilyen rendszerekben lezajló elektrontranszportra irányuló kutatásokat, eredményeim itt is újdonságnak számítanak. A 33. ábrán látható, hogy a klaszterek jelenléte kvalitatív módon nem módosította az áram-feszültség karakterisztikát, azaz továbbra is félvezetőkről van szó, mindössze a nyitófeszültség értéke csökkent kismértékben.



33. ábra. a) Au₃ klaszter és nanoszalag b) Au₆ klaszter és nanoszalag alkotta rendszer áram-feszültség karakterisztikája.

A 33. ábra már egyértelműen mutatja, hogy az OpenMx-el nem sikerült ugyanazon, α - és β -spinre jól elkülönülő eredményt adó spin-polarizált számítást elvégezni, mind az elektronszerkezet vizsgálatokor a GPAW-al. Az Au₃ klaszter esetén sem az áram-feszültség görbék, sem a 34. ábrán látható transzmissziós függvények nem különböznek eltérő spinnek esetén. A spin-polarizált számítások adta eredményeket itt is a 4.2.1. részben leírtak szerint kell kezelni, hitelességük vizsgálatához további számítások szükségesek.



34. ábra. a) Au₃ klaszter és nanoszalag b) Au₆ klaszter és nanoszalag alkotta rendszer transzmissziós függvénye különböző feszültségértékek esetén.

Az I-V-görbékkel ellentétben 32. és 34. ábrákat összehasonlítva látszik a szembetűnő

különbség klaszter hiánya és megléte esetén. Már zérus feszültség esetén is az élesen megjelenő lépcsők helyett lekerekedett, torzult ábra jelenik meg. A kémiai potenciál környékén viszont a transzmisszió ugyanolyan marad, emiatt hasonlóak az I-V-görbék klaszter megléte és hiánya esetén. A teljes 4. rész minden alfejezeténél bemutatott eredmény, miszerint az Au₃ klaszter és hordozója közötti kölcsönhatás más jellegű, mint az Au₆ klaszter és hordozója között itt is megjelenik: a transzmissziós függvényeket tekintve sejthető, hogy az Au₆ klaszter jelenléte kevésbé módosítja a hordozó elektronszerkezetét, mint az Au₃-é.

5. Összefoglalás, kitekintés

Dolgozatom befejezéseként összefoglalom a kutatásom legfontosabb eredményeit, valamint röviden ismertetem a kutatás folytatásának jövőbeni lehetőségeit.

A téma elméleti hátterének és a számítások fontosabb technikai részleteinek bemutatása után a 4. részben ismertettem saját számításaim eredményét, külön kitérve arra, hogy azok miben hasonlítanak és különböznek a már meglévő, szakirodalomban fellelhetőektől. Elsőként a számszerűen helyes periodikus számolásokhoz szükséges vákuumméretre és k -pontokra vonatkozó konvergenciavizsgálatokat végeztem el. Ezután a grafén hordozóból és klaszterekből álló modellrendszerek egyensúlyi geometriáját, kölcsönhatási energiáját, egyensúlyi klaszter-hordozó távolságát, elektronsűrűség-különbségét és töltéstranszferjét számoltam ki a GPAW nevű szoftver és az általa biztosított többfajta funkcionál segítségével. Nagy pontosságú referenciaszámítás eredményét felhasználva kiválasztottam három (PBE, PBE-D3 és optB88-vdW) funkcionált, melyek számszerűen is helyesen írják le a hordozó és klaszter közötti kölcsönhatást. Itt a szakirodalom csak kvalitatíve volt segítségemre, ezekkel a kvantitatív összehasonlítás különböző okok miatt (más módszerek, eltérő rendszer méret stb.) nehézkes volt. A legfontosabb tapasztalat az említett funkcionálok validálása mellett a különböző méretű klaszterekre vonatkozó trend volt: $n \leq 4$ aranyatomot tartalmazó klaszterig a klaszter síkja merőleges a hordozóra, melyhez a legközelebbi aranyatomon keresztül kötődik, a kötés jellege sokban hasonlít a kémiai kovalens kötésre. Ha $n > 4$, a klaszter síkja energetikailag legkedvezőbb pozíciójában párhuzamos a hordozóval. Ekkor a klaszter az előbbi esethez képest a hordozótól távolabb ($d \geq 3$ Å) helyezkedik el, tipikusan olyan távolságra, ahol a van der Waals kölcsönhatás vonzása a legerősebb. Ezek után a grafén hordozót grafén nanoszalagra cserélve elvégeztem ugyanezen számításokat és a töltéstranszferre vonatkozó Bader-analízist leszámítva, a grafén hordozó esetével csaknem azonos eredményeket kaptam, a klaszterméretre vonatkozó trend itt is fennállt. Ezen számítások nem találhatóak meg a szakirodalomban vagy egyéb forrásokban, tehát újdonságnak számítanak. A továbbiakban a kiválasztott funkcionálokkal a geometriára vonatkozó trendeket és a spin-polarizációt is jól reprezentáló, Au₃ és Au₆ klasztereket tartalmazó modellek elektronszerkezetét vizsgáltam szintén GPAW-al. Ennek érdekében az adott rendszer sávszerkezetét, teljes és atomi pályákra projektált állapotsűrűségét számítottam ki. A grafén nanoszalagra önmagában ezek már ismertek voltak, de a klaszterekkel alkotott teljes rendszerre nem. A kapott eredmények azt mutatták, hogy míg az Au₆ klaszter látványosan nem befolyásolja a félvezető nanoszalag sávszerkezetét, az Au₃ esetén az α - és β -spinű sávok jól látható módon szétválnak, $T \approx 1160$ K hőmérsékleten a Fermi-energia α -spinek esetén a vezeté-

si sáv aljával összeír fémek viselkedéséről tanúskodva. Mindezeket a geometriákra kapott trendekkel összevetve kijelenthető, hogy a hordozóra merőleges klaszterek és a hordozó közötti kölcsönhatás más jellegű, annak elektronszerkezetére nagyobb befolyást jelent, mint a hordozóval párhuzamos klaszterek esetén. Az elektronszerkezetre vonatkozó információ hasznos volt akkor is, mikor a tárgyalt modellrendszerekre elektrontranszport számításokat végeztem az OpenMx nevű szoftver segítségével. Ezen szimulációk során a molekulák áram-feszültség karakterisztikáját és energiatérbeli transzmissziós függvényét számoltam ki és ábrázoltam. A nanoszalag hordozóra kapott eredmények a szakirodalomban is fellelhetőek, ezekkel jó egyezésben azt találtam, hogy a nanoszalagok a sáv szerkezet számolásokkal összhangban félvezető viselkedést mutatnak, áram-feszültség karakterisztikájuk exponenciális, nyitófeszültségük a tiltott sáv méretével arányos. Transzmissziós függvényük a Fermi-energia/kémiai potenciál környékén az előbbieknél megfelelő módon zérus, a nanoszalagok szélességének elektronok Fermi-hullámhosszával összemérhető mivolta miatt kvantált (lépcsőzetes), mely külső feszültség hatására eltolódik és lekerekedik, a Fermi-energia környékén pedig egy részben nyitott csatorna jelenik meg. Az Au₃ klaszter esetén sajnos nem sikerült az elektronszerkezet számításnál kapott spin-polarizációt reprodukálni, de ezen klaszter a nanoszalag elektronszerkezetére gyakorolt hatását látványosan tükrözi a transzmissziós függvény, míg az Au₆ klaszter esetén a függvény alig változik a klaszter jelenléte esetén.

A kutatás következő lépései közé tartozik a spin-polarizációs számítások helyességét ellenőrző további számítások kivitelezése, a helyes spin-polarizáció megvalósítása az OpenMx-es transzportszámításokban. Az utóbbi esetén kapott egyéb, a dolgozatban nem elemzett mennyiségek (valós és k-térbeli áram- és spináramsűrűség, töltéssűrűség, valamint vezetési csatornák) részletes analízise szintén feladat. Az 1. és 2.1. részekben említettem, hogy az aranyklaszterek katalizátorként működnek kémiai reakciókban, melyek során különböző atomok, atomcsoportok, molekulák kapcsolódnak hozzájuk. A kutatás következő fő feladata ezek a tárgyalt rendszerek alkotóelemei közötti kölcsönhatásra, elektronszerkezetére és transzporttulajdonságaira gyakorolt hatásának vizsgálata. A Furukawa Electric Technológiai Intézet nanoanyagtudomány kutatócsoportja a Leuven-i Egyetem Prof. Ewald Janssens vezette kutatócsoportjával az említett rendszerek vizsgálata érdekében együttműködik. Janssens-ék kísérleti módszerekkel kimutatták, hogy az Au₃ és a grafén közötti kölcsönhatást befolyásolja az aranyklaszterhez kapcsolódó kémiai reaktáns (pl. O₂ molekula) is, azonban a mechanizmus még nem tisztázott. Ezen mechanizmus megértése a közeljövő egyik fontos feladata, melyet többek között számításaim is fogják segíteni.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani témavezetőmnek, Dr. Höltzl Tibornak kutatási munkám során és TDK dolgozatom megírásakor nyújtott szakmai tanácsaiért. Külön hála és köszöneti illeti Barhács Balázs Marcellt, akinek a segítsége és referenciaszámításai nélkül kutatómunkám megakadt volna. Köszönöm továbbá a Furukawa Electric Technológiai Intézet nanoanyagtudomány kutatócsoport munkatársainak, Orbán Balázsnek és Samu Gyulának, hogy bármikor fordulhattam hozzájuk, ha a számításokkal és a szoftverekkel kapcsolatban kérdéseim merültek fel.

A számítások elvégzéséhez szükséges hardware-es és software-s háttérrel a Furukawa Technológiai Intézet nyújtotta.

Hivatkozások

- [1] Shuo Zhao és tsai. “Influence of Atomic-Level Morphology on Catalysis: The Case of Sphere and Rod-Like Gold Nanoclusters for CO₂ Electroreduction”. *ACS Catalysis* 8.6 (2018), 4996–5001. old. DOI: [10.1021/acscatal.8b00365](https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00365). eprint: <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00365>. URL: <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00365>.
- [2] Somnath Bharech és Richa Kumar. “A Review on the Properties and Applications of Graphene”. *Journal of Material Science and Mechanical Engineering (JMSME)* 2 (2015. máj.), 70–73. old.
- [3] Wout Keijers és tsai. “Tuning the spintronic properties of graphene with atomically precise Au clusters”. 4.4 (2021. okt.), 45005. old. DOI: [10.1088/2515-7639/ac29a0](https://doi.org/10.1088/2515-7639/ac29a0). URL: <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ac29a0>.
- [4] Kostiantyn Turcheniuk, Rabah Boukherroub és Sabine Szunerits. “Gold–graphene nanocomposites for sensing and biomedical applications”. *J. Mater. Chem. B* 3 (21 2015), 4301–4324. old. DOI: [10.1039/C5TB00511F](https://doi.org/10.1039/C5TB00511F). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TB00511F>.
- [5] Anupam Yadav és tsai. “Enhanced Methanol Electro-Oxidation Activity of Nano-clustered Gold”. *Small* 17.27 (2021), 2004541. old. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml1.202004541>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sml1.202004541>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml1.202004541>.
- [6] Anupam Yadav és tsai. “Enhanced Methanol Electro-Oxidation Activity of Nano-clustered Gold”. *Small* 17.27 (), 2004541. old. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml1.202004541>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sml1.202004541>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml1.202004541>.
- [7] Jeroen E. Scheerder és tsai. “Electronic Detection of Oxygen Adsorption and Size-Specific Doping of Few-Atom Gold Clusters on Graphene”. *Advanced Materials Interfaces* 5.24 (), 1801274. old. DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.201801274>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/admi.201801274>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/admi.201801274>.
- [8] Manoj K. Srivastava és tsai. “Density functional study of gold and iron clusters on perfect and defected graphene”. *Phys. Rev. B* 85 (16 2012. ápr.), 165444. old. DOI:

- 10.1103/PhysRevB.85.165444. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.165444>.
- [9] Martin Amft és tsai. “Small gold clusters on graphene, their mobility and clustering: a DFT study”. *Journal of Physics: Condensed Matter* 23.20 (2011. máj.), 205301. old. DOI: 10.1088/0953-8984/23/20/205301. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/20/205301>.
- [10] Roxana M. Del Castillo és Luis E. Sansores Cuevas. “Adsorption of Metal Clusters on Graphene and Their Effect on the Electrical Conductivity”. *Graphene Materials*. Szerk. George Z. Kyzas és Athanasios Ch. Mitropoulos. Rijeka: IntechOpen, 2017. 7. fejr. DOI: 10.5772/67476. URL: <https://doi.org/10.5772/67476>.
- [11] Zhufeng Hou és Marcus Yee. “Electronic and transport properties of graphene nanoribbons”. (2007), 554–557. old. DOI: 10.1109/NANO.2007.4601252.
- [12] X. W. Zhang és G. W. Yang. “Novel Band Structures and Transport Properties from Graphene Nanoribbons with Armchair Edges”. *The Journal of Physical Chemistry C* 113.11 (2009), 4662–4668. old. DOI: 10.1021/jp810483r. URL: <https://doi.org/10.1021/jp810483r>.
- [13] Sudipta Dutta és Swapan K. Pati. “Novel properties of graphene nanoribbons: a review”. *J. Mater. Chem.* 20 (38 2010), 8207–8223. old. DOI: 10.1039/C0JM00261E. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM00261E>.
- [14] E. Gracia-Espino és tsai. “Electron transport study on functionalized armchair graphene nanoribbons: DFT calculations”. *RSC Adv.* 6 (26 2016), 21954–21960. old. DOI: 10.1039/C5RA25278D. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA25278D>.
- [15] Richard F. W. Bader. *Atoms in molecules, a quantum theory*. 456. köt. Clarendon Press, 1994. máj. ISBN: 9780198558651.
- [16] Pratim Kumar Chattaraj, szerk. *Aromaticity and Metal Clusters*. 1. kiad. CRC Press., 2010. okt. ISBN: 9780429130991. DOI: <https://doi.org/10.1201/EBK1439813348>.
- [17] Júlia Barabás és tsai. “Non-covalent Interactions and Charge Transfer between Propene and Neutral Yttrium-Doped and Pure Gold Clusters”. *Chemistry – A European Journal* 25.69 (), 15795–15804. old. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201902794>. eprint: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/chem.201902794>. URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201902794>.
- [18] OVITO. *User Manual*. URL: ovito.org/manual/.

- [19] A. H. Castro Neto és tsai. “The electronic properties of graphene”. *Rev. Mod. Phys.* 81 (1 2009. jan.), 109–162. old. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [20] Jun Kang és tsai. “Antiferromagnetic coupling and spin filtering in asymmetrically hydrogenated graphene nanoribbon homojunction”. *Applied Physics Letters* 100.15 (2012), 153102. old. DOI: 10.1063/1.3701612. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.3701612>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.3701612>.
- [21] Sudipta Dutta és Swapan K. Pati. “Novel properties of graphene nanoribbons: a review”. *J. Mater. Chem.* 20 (38 2010), 8207–8223. old. DOI: 10.1039/C0JM00261E. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM00261E>.
- [22] Pekka Koskinen, Sami Malola és Hannu Häkkinen. “Self-Passivating Edge Reconstructions of Graphene”. *Phys. Rev. Lett.* 101 (11 2008. szept.), 115502. old. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.115502. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.115502>.
- [23] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen és Steven G. Louie. “Energy Gaps in Graphene Nanoribbons”. *Phys. Rev. Lett.* 97 (21 2006. nov.), 216803. old. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.216803. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.216803>.
- [24] Fei Ma és tsai. “First-principle study of energy band structure of armchair graphene nanoribbons”. *Solid State Communications* 152.13 (2012), 1089–1093. old. ISSN: 0038-1098. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.04.058>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109812002645>.
- [25] Gali Ádám és Bodrog Zoltán, szerk. *Atomi szintű számítógépes szimuláció szilárdtestekben: elmélet és gyakorlat I.*
- [26] Höltzl Tibor és Veszprémi Tamás. *Kémiai szimulációk az atomoktól a vegyipari reaktorokig.* Akadémiai Kiadó, 2019. ISBN: 978-963-05-9972-6.
- [27] Viraht Sahni. *Quantal Density Functional Theory.* 2. kiad. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016. ISBN: 978-3-662-49842-2. DOI: 10.1007/978-3-662-49842-2.
- [28] John P. Perdew, Kieron Burke és Matthias Ernzerhof. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 1996. okt.), 3865–3868. old. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

- [29] Martin Amft és tsai. “Adsorption of Cu, Ag, and Au atoms on graphene including van der Waals interactions”. *Journal of Physics: Condensed Matter* 23.39 (2011. szept.), 395001. old. DOI: 10.1088/0953-8984/23/39/395001. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/39/395001>.
- [30] M. Dion és tsai. “Van der Waals Density Functional for General Geometries”. *Phys. Rev. Lett.* 92 (24 2004. jún.), 246401. old. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.246401. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.246401>.
- [31] Kyuho Lee és tsai. “Higher-accuracy van der Waals density functional”. *Phys. Rev. B* 82 (8 2010. aug.), 81101. old. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.081101. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.081101>.
- [32] Jiří Klimeš, David R Bowler és Angelos Michaelides. “Chemical accuracy for the van der Waals density functional”. *Journal of Physics: Condensed Matter* 22.2 (2009. dec.), 22201. old. DOI: 10.1088/0953-8984/22/2/022201. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/2/022201>.
- [33] Valentino R. Cooper. “Van der Waals density functional: An appropriate exchange functional”. *Phys. Rev. B* 81 (16 2010. ápr.), 161104. old. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.161104. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.161104>.
- [34] Jess Wellendorff és tsai. “Density functionals for surface science: Exchange-correlation model development with Bayesian error estimation”. *Phys. Rev. B* 85 (23 2012. jún.), 235149. old. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.235149. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.235149>.
- [35] Stefan Grimme és tsai. “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu”. *The Journal of Chemical Physics* 132.15 (2010), 154104. old. DOI: 10.1063/1.3382344. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.3382344>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [36] Ronald Coutu Jr és tsai. “Microswitches with sputtered Au, AuPd, Au-on-AuPt, and AuPtCu alloy electric contacts”. *Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on* 29 (2006. júl.), 341–349. old. DOI: 10.1109/TCAPT.2006.875898.
- [37] Jasprit Singh. *Modern Physics for Engineers*. WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, 2004. ISBN: 978-0-471-33044-8.
- [38] Supriyo Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronic Engineering. Cambridge University Press, 1995. DOI: 10.1017/CB09780511805776.

- [39] Marco Baldo. *Introduction to Nanoelectronics (MIT OpenCourse 2011 lecture notes)*. URL: https://mitocw.ups.edu.ec/courses/electrical-engineering-and-computer-science/6-701-introduction-to-nanoelectronics-spring-2010/readings/MIT6_701S10_notes.pdf.
- [40] J Enkovaara és tsai. “Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method”. *Journal of Physics: Condensed Matter* 22.25 (2010. jún.), 253202. old. DOI: 10.1088/0953-8984/22/25/253202. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/25/253202>.
- [41] S. Golafrooz Shahri, M.R. Roknabadi és R. Radfar. “Spin-dependent structural, electronic and transport properties of armchair graphene nanoribbons doped with single transition-metal atom, using DFT calculations”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 443 (2017), 96–103. old. ISSN: 0304-8853. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.07.039>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885317308028>.
- [42] Ask Hjorth Larsen és tsai. “The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms”. *Journal of Physics: Condensed Matter* 29.27 (2017. jún.), 273002. old. DOI: 10.1088/1361-648x/aa680e. URL: <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa680e>.
- [43] Atomic Simulation Environment. *weboldal*. URL: <https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/index.html>.
- [44] Erik Bitzek és tsai. “Structural Relaxation Made Simple”. *Phys. Rev. Lett.* 97 (17 2006. okt.), 170201. old. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.170201. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.170201>.
- [45] Graeme Henkelman, Andri Arnaldsson és Hannes Jónsson. “A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density”. *Computational Materials Science* 36.3 (2006), 354–360. old. ISSN: 0927-0256. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025605001849>.
- [46] HenkelmanGroup. *Code: Bader Charge Analysis*. URL: <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/>.
- [47] GPAW: DFT és beyond within the projector-augmented wave method. *weboldal*. URL: <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/>.

- [48] Mohammad Zarshenas és tsai. “Room-temperature diffusion of metal clusters on graphene”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (23 2021), 13087–13094. old. DOI: 10.1039/D1CP00522G. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D1CP00522G>.
- [49] Jaroslav Granatier és tsai. “Interaction of Graphene and Arenes with Noble Metals”. *The Journal of Physical Chemistry C* 116.26 (2012), 14151–14162. old. DOI: 10.1021/jp3030733. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp3030733>. URL: <https://doi.org/10.1021/jp3030733>.
- [50] R Varns és P Strange. “Stability of gold atoms and dimers adsorbed on graphene”. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.22 (2008. ápr.), 225005. old. DOI: 10.1088/0953-8984/20/22/225005. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/22/225005>.
- [51] Q-Chem. *A Quantum Leap Into the Future of Chemistry*. URL: <https://www.q-chem.com/>.