

Válasz Dr. Tegze Miklós bírálói véleményére

Köszönöm Bírálómnak, Dr. Tegze Miklósnak a disszertációm gondos elolvasását és bírálatát. Megállapításaival nagyrészt egyetértek, de közülük néhányhoz megjegyzéseket fűznék.

A címben szereplő „inverz egydimenziós nanoszerkezet” kifejezést nem én találtam ki, a kémiai szaknyelvben széles körben használják az „inverz” jelzőt meghatározott alakú üregeket tartalmazó szerkezetek jelölésére. Így az „inverz egydimenziós szerkezet” kifejezéssel is konkrétan találkoztam, például egy MTA doktori disszertációban.

A disszertációmban ismertetett eredmények jelentős részben különféle mikroszkópos vizsgálatokon alapulnak. A mikroszkópos képek sok esetben jóval több információt tartalmaznak, mint amit számszerűsíteni lehet vagy érdemes. Így ezek az eredmények tézispont-szerűen megfogalmazva kvalitatívak ugyan, de ott vannak mögöttük azok a képi információk, amelyeken alapulnak.

A Bíráló nem mindig találja elég meggyőzőnek, illetve néhol hiányolja a megfigyelt változások fizikai magyarázatát. Nem vitatom a kritikát, de megjegyezném, hogy a témák jellegéből adódóan általában csak a folyamatok utáni végállapotot tudjuk vizsgálni, a folyamatot magát annak módosítása nélkül nem. Emiatt nem mindig lehet tudományosan megalapozott magyarázatot adni a vizsgált folyamatokra. Több esetben az általam vizsgált, nem is legfrissebb, témákban azóta sem született meggyőző fizikai magyarázat.

A 6.1 tézispontban megfogalmazott első állítást amiatt tartottam érdemesnek tézispontként megfogalmazni, mert korábban nem volt olyan vizsgálat, amelynek során különböző módon előállított és változtatós kémiai módosításokon átesett szén nanocsövek (CNT-k) kémiai érzékelési tulajdonságait egységes körülmények közt végzett vizsgálatokkal hasonlították össze. A korábbi szerzők egy-egy fajta CNT-t vizsgáltak, esetleg ugyanazon CNT módosítatlan és egyféle módszerrel módosított változatának kémiai érzékelési tulajdonságait hasonlították össze. Esetünkben viszont azt sikerült igazolni, hogy az eltérő hibaszerkezeti vagy felületi kémiai tulajdonságok okozzák a különbözőképpen kezelt CNT-k szignifikánsan eltérő érzékelési tulajdonságait és nem a különböző kutatócsoportok által alkalmazott eltérő vizsgálati körülményekből adódnak.

A 6.1 tézispont utolsó mondata valóban pontatlan abban az értelemben, hogy nem minden vizsgált CNT fajta esetén voltak különböző feltételezett hibasűrűségű minták, így ezeknél nem állítható, hogy van ilyen korreláció. Azoknál a sorozatoknál viszont, ahol hasonló jellegű módosítás történt több mintán különböző ideig, vagy ha a nitrogénben

hőkezelt CVD CNT, csak tisztított CVD CNT, illetve funkcionizált CVD CNT sorozatokat tekintjük, akkor a korreláció megállapítható.

A 6.2 tézispont 2. mondata önmagában valóban nem egy tézisértékű állítás, hanem az első mondatra vonatkozó valószínű magyarázat, illetve hipotézis, amelyet bizonyos kísérleti eredmények megerősítenek, bár kétséget kizáróan nincs bizonyítva. Ezt próbáltam kifejezni a „valószínűsítettem” szóval. Az 1. mondat állítását viszont, amely szerint az egyedi CNT-k és a belőlük létrejövő hálózatok különféle gőzök hatására létrejövő ellenállásváltozását más-más mechanizmus okozza, véleményem szerint igazolják azok a mérési eredmények, amelyek szerint bizonyos gőzök esetén az ellenállásváltozás előjele ellentétes a kétféle esetben.

Válaszaim a Bíráló által feltett kérdésekre:

1. Sajnos nincs olyan elméleti leírás, amely a különböző szén nanoszerkezetek, így a szén nanocsövek és a fullerének keletkezését egységes gondolatmenet alapján tárgyalná, magyarázatot keresve arra, hogy adott körülmények között miért egyik vagy másik szerkezet keletkezik. Sőt, külön- külön a CNT-k és a fullerének keletkezésére sincs általánosan elfogadott elmélet. Többféle, egymásnak részben ellentmondó feltételezett képződési mechanizmussal lehet találkozni a szakirodalomban. A többfalú grafitos szén nanorészecskéket (ún. nanohagymákat) tekinthetjük ugyan többfalú fulleréneknek, de a kérdés nyilván nem ezekre vonatkozik, hiszen ezek nagy arányban keletkeznek víz alatti ívkisüléssel kísért kísérletekben is.

Azt tudjuk, hogy energetikailag a többfalú CNT-k és nanohagymák stabilabbak, mint a „klasszikus, egyfalú” fullerének. A fullerének keletkezését így kinetikai okokkal lehet magyarázni. A magas hőmérsékletű anódról elpárolgó szénatomok és -klaszterek kondenzálódási viszonyait a hűlési és a szén-utánpótlási körülmények határozzák meg elsődlegesen [1]. Valószínűnek látszik, hogy a szén klaszterek növekedése, átrendeződése során a lógó kötéseket nem tartalmazó, zárt és ezért a hatszögek mellett szükségképpen ötszögeket is tartalmazó szerkezetek a stabilabbak. Ezen belül az egymás melletti ötszög-párok jelenléte is kedvezőtlen energetikailag. A C_{60} molekula a legkisebb zárt szén szerkezet, amely nem tartalmaz szomszédos ötszög-párt. A kísérleti tapasztalatok azt mutatják, hogy fullerének grafit elektródák közti ívkisülés hatására semleges gáz légkörben keletkeznek. A semleges gáz hélium [2], argon [3] vagy molekuláris nitrogén [4] is lehet, de a hélium esetén

¹ Curl RF: *Appl. Superconductivity* **1**, 859 - 878 (1993)

² Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R., *Nature*, **347**, 354 (1990)

a legnagyobb a hozam. Vákuumban nem keletkeznek fullerének, hélium esetén kb. 10 Torr nyomás szükséges legalább. Az irodalomban egyetértés mutatkozik azzal kapcsolatban, hogy az inert gáz szerepe a reakcióban a reakciótér hűtése. Víz alatti ívkisülés esetén a jelenlévő hidrogén és oxigén feltehetően kémiai kölcsönhatás révén gátolja a fullerénképződést, mivel képesek passziválni a szén klaszterek lógó kötéseit. Nemesgáz atmoszférában történő fullerén-előállítás során tapasztalták, hogy a grafit elektródák előzetes hevítése nélkül a fullerénhozam a kísérlet kezdeti szakaszában lényegesen alacsonyabb [5], feltehetően a grafitpálcákból vagy felületükről elpárolgó szennyezők hatására. Tiszta hidrogénben, különböző nyomásokon végzett ívkisüléssel kísért kísérletekben Wang és társai többfalú szén nanocsöveket, nanohagymákat találtak, fullerént nem [6]. Oxigénnel kapcsolatban nem találtam az irodalomban releváns megfigyeléseket. A gázfázisban jelenlévő oxigén, illetve hidrogén a tapasztalatok szerint nem gátolja meg a CNT-képződést.

Az irodalomban publikált kísérleti tapasztalatokból azt a következtetést lehet levonni, hogy a fullerének és a CNT-k keletkezhetnek hasonló körülmények között, de általában eltérő kísérleti paraméterek, pl. gáznyomás szükségesek a keletkezésükhöz. Illetve, akár ugyanazon kísérletek során is keletkeznek, de a reaktor eltérő részein. Így Ebbesen és Ajayan [7] a Krätschmer-Huffman [2] eljárás során használt reaktorhoz hasonló berendezésben a fullerén előállításához optimális 100- 200 Torr helyett 500 Torr héliumban állítottak elő CNT-ket. A kamra falán ekkor is találtak fulleréntartalmú kormot, a CNT-k pedig a katódra lerakódó anyagban voltak megtalálhatók. Ugarte He atmoszférában és vákuumban végzett, grafit és amorf szén elektródák közt keltett ívkisüléssel kísért kísérletek során keletkezett anyagot vizsgált SEM- mel és TEM-mel [8]. Azt tapasztalta, hogy míg fullerének csak a 100 Torr He légkör és grafit elektródák esetén keletkeztek, nanocsöveket kisebb nyomáson, valamint amorf szén elektródák esetén is észlelt.

Összességében azt látjuk tehát, hogy a szén nanocsövek keletkezési körülményei eltérnek a fullerénétől. Az valószínűnek látszik, hogy a fullerének gázfázisban alakulnak ki, a nanocsövekkel kapcsolatban viszont ívkisüléssel és lézeres elpárologtatással növesztés esetén gáz-, folyadék- és szilárd fázisban való keletkezést feltételező modellek egyaránt

³ Saito Y, Inagaki M, Shinohara H, Nagashima H, Ohkohchi M, Ando Y, *Chem. Phys. Lett.* **200.** 643-648 (1992)

⁴ Haufler R. E., Chai Y., Chibante L. P. F., Conceicao J., Jin C., Wang L.-S., Maruyama S. and Smalley R. E., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206.** 627 (1991)

⁵ Lamb LD, Huffman DR: *J. Phys. Chem. Solids* **54.** 1635-1643 (1993)

⁶ Wang XK, Lin XW, Dravid VP, Ketterson JB, Chang RPH, *Appl. Phys. Lett* **66.** 2430 (1995)

⁷ Ebbesen T. W. and Ajayan P. M. *Nature* **358.**, 220 (1992)

⁸ Ugarte D: *Chem. Phys. Lett.* **198.** 596 (1992)

léteznek. Harris összefoglaló cikkében [9] részletesen ismerteti az egy- és többfalú szén nanocsövek szilárd, illetve vegyes folyadék – szilárd fázisban való keletkezését alátámasztó kísérleti adatokat. Gondolatmenetünk szempontjából lényeges kísérleteket végzett Chang és csoportja, ők egyfelől nemgrafitos mikropórusos szén [10], másfelől korom (carbon black) [11] hőkezelésével hoztak létre többfalú szén nanocsöveket 2200 – 2400 °C-on, vagyis a szén olvadáspontjánál, 3527 °C-nál lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten. Chadderton és Chen mechanikusan őrölt grafit 1400 °C-on történő hőkezelésével állított elő szén nanocsöveket [12]. Így tehát valószínű, hogy az ívkisüléssel kísérletekben keletkezhetnek szén nanocsövek szilárdfázisú reakcióval, például a megfelelően forró katódon az anódról elpárolgó és a katódon kondenzálódó amorf szénből, illetve esetleg akár fullerénekből. A kamra lényegesen hidegebb falán viszont az amorf szén és az esetlegesen keletkező fullerének nem alakulnak át nanocsövekké. Így tehát ugyanabban a reaktorban találhatunk egy kísérletből származó fulleréneket és CNT-ket is, akkor is, ha a körülmények kedveznek a fullerén-képződésnek.

Összefoglalva tehát, egy valószínű válasz a feltett kérdésre: a fullerének nemesgáz légkörben gázfázisban keletkeznek bizonyos körülmények között, ugyanazon kísérletben szén nanocsövek is létrejöhetnek a reaktor más részein, akár szilárdfázisú reakcióban. Víz alatti ívkisüléssel kísérletekben a jelenlévő hidrogén és/vagy oxigén meggátolják a fullerének kialakulását.

2. Ez sajnos egy elírás a táblázatban, a perc lenne a helyes, a szövegben szerepel jól.

3. A kétpontos ellenállásmérés alkalmazásának gyakorlati okai voltak. A makroszkopikus méretű CNT hálózatos minták esetén is technikailag nehezebb lett volna megoldani a négyponthoz való csatlakozást: vagy nagyobb felületű CNT rétegeket kellett volna készíteni vagy a mikroszkóp alatt kézzel rézfóliából kivágott maszk helyett valamilyen komolyabb, jobb felbontású maszkolási eljárást kellett volna alkalmazni. Az egyedi CNT-k kontaktálása esetén még súlyosabb nehézségeket jelentett volna, ha négy kontaktust akarunk egy CNT-n elhelyezni. Egyrészt hosszabb tiszta, és másik CNT-k által nem keresztezett, CNT szakaszokat kellett volna keresni AFM-mel, hogy ne csak két, de négy kontaktus is elférjen és köztük maradjon valamekkora üres rész, ahol a CNT-k és a tesztmolekulák kölcsönhatása

⁹ Harris PJF: *Carbon* **45**, 229-239 (2007)

¹⁰ Setlur AA, Doherty SP, Dai JY, Chang RPH. *Appl Phys Lett.* **76**, 3008–10. (2000)

¹¹ Doherty SP, Buchholz DB, Li BJ, Chang RPH. *J Mater Res.* **18**, 941–949. (2003)

¹² Chadderton LT, Chen Y. *Phys Lett A* **263**, 401–5. (1999)

lezajlik. A rendelkezésünkre álló elektronsugaras litográfiás berendezés felbontása és pontossága nem tette lehetővé, hogy nagyon közel helyezzük el a kontaktusokat. Ez jelentősen megnövelte volna a megfelelő CNT-k keresésére fordított időt, illetve nem is biztos, hogy az éppen vizsgált hordozón lehetett volna ilyen találni. Másrészt négy kontaktus elhelyezése kétszer annyi hibalehetőséget jelent, így is átlagosan a kontaktált CNT-k nagyjából fele volt elektromos szempontból hibátlan.

A kétpontos ellenállásmérés nyilván nem lett volna korrekt, ha az ellenállások pontos értékét akartuk volna meghatározni. Esetünkben viszont az ellenállások megváltozását vizsgáltuk annak hatására, hogy a szenzor légterébe gázmolekulák kerülnek, illetve távoznak. Nyilván pontatlan lenne kétpontos ellenállásmérést alkalmazni ilyen célból, ha a fém/CNT kontaktusok ellenállása is lényegesen változna a teszt-molekulák hatására. Mind a CNT hálózatok, mind az egyedi CNT-k vizsgálatakor a fém kontaktusokat maszkon keresztül történő párologtatással vittük fel, az aranyréteg vastagsága kb. 300 nm volt a makroszkopikus hálózatos minták esetén, illetve 15 nm króm és 35 nm arany került az egyedi CNT-kre, túlnyomórészt összefüggő réteget alkotva. A fém/CNT kontaktusfelületeket így a fém elzárta a légköri molekuláktól, tehát legfeljebb a fémréteg peremén, a teljes kontaktusfelülethez képest kis felületen, fejthettek ki valamilyen közvetlen hatást. A hálózatos minták makroszkopikus kontaktusfelületei esetén ez nyilván elhanyagolható. Az egyedi CNT-knél viszont a kis méretek miatt amúgy sem lehet kiküszöbölni annak a hatását, hogy a kontaktusok mérete összemérhető a CNT-kével, tehát nem a CNT-k, hanem a konkrét szerkezet kémiai érzékelési tulajdonságait vizsgáljuk hordozóstól, kontaktusostól, és ebbe beleértendő a kontaktusellenállások esetleges változása is.

Budapest, 2017. február 28.

Horváth Zsolt Endre