

# Inverz egydimenziós nanoszerkezetek mikroszkópos jellemzése és néhány alkalmazása

MTA Doktori értekezés

Horváth Zsolt Endre

MTA Energiatudományi Kutatóközpont  
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézete  
Budapest

2016

## Tartalomjegyzék

|                                                                                                                                             |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Bevezetés .....</b>                                                                                                                   | <b>4</b>  |
| <b>2. Irodalmi áttekintés .....</b>                                                                                                         | <b>7</b>  |
| 2.1. Pórusos szilícium .....                                                                                                                | 7         |
| 2.2. Mezopórusos szilikátok .....                                                                                                           | 10        |
| 2.3. Szén nanocsövek.....                                                                                                                   | 15        |
| 2.3.1. A szén nanoszerkezetek jellemzői .....                                                                                               | 15        |
| 2.3.2. A szén nanocsövek szerkezete .....                                                                                                   | 18        |
| 2.3.3. A szén nanocsövek mechanikai és elektromos tulajdonságai .....                                                                       | 24        |
| 2.3.4. Szén nanocsövek előállítása és tisztítása .....                                                                                      | 26        |
| 2.3.5. Szén nanocsövek alkalmazásai .....                                                                                                   | 30        |
| <b>3. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és más mikroszkópos<br/>módszerek a nanoszerkezetek vizsgálatában .....</b>                 | <b>33</b> |
| 3.1. Bevezetés .....                                                                                                                        | 33        |
| 3.2. A TEM felépítése .....                                                                                                                 | 34        |
| 3.3. A TEM üzemmódjai .....                                                                                                                 | 38        |
| 3.4. A TEM képalkotása .....                                                                                                                | 39        |
| 3.5. Egyéb modern anyagtudományi mikroszkópos módszerek .....                                                                               | 41        |
| <b>4. Saját eredmények .....</b>                                                                                                            | <b>45</b> |
| 4.1. Pórusos szilícium rétegek TEM vizsgálata .....                                                                                         | 45        |
| 4.1.1. A pórusterjedés irányának függése a felület orientációjától $p^+$<br>szilíciumból elektrokémiai úton létrehozott PS rétegekben ..... | 45        |
| 4.1.2. Rozsdamarással létrehozott PS rétegek szerkezetvizsgálata<br>különböző adalékoltságú hordozók esetén .....                           | 48        |
| 4.1.3. Pórusos szilícium hordozóra atomi rétegleválasztással kialakított<br>ónoxid rétegek vizsgálata .....                                 | 50        |
| 4.2. Gömb alakú, átmenetifémet tartalmazó mezopórusos MCM-41<br>részecskék TEM vizsgálata .....                                             | 54        |
| 4.3. Szén nanocső minták szerkezeti, morfológiai vizsgálata .....                                                                           | 57        |
| 4.3.1. Víz alatti váltóáramú ívkisüléses módszerrel növesztett szén<br>nanocsövek vizsgálata .....                                          | 57        |
| 4.3.2. Hordozós katalizátoros kémiai gőzfázisú leválasztással (CVD)<br>növesztett egyfalú szén nanocsövek vizsgálata .....                  | 64        |
| 4.3.3. Porlasztásos pirolízis módszerrel növesztett szén nanocsövek                                                                         |           |

|                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>vizsgálata</i> .....                                                           | 68  |
| 4.3.3.1. <i>Reakcióhőmérséklet, ferrocén-koncentráció és oldathozam</i>           |     |
| <i>változtatása</i> .....                                                         | 69  |
| 4.3.3.2. <i>Más katalizátorok és szénforrások alkalmazása</i> .....               | 73  |
| 4.3.3.3. <i>Heteroatomok a grafitos CNT szerkezetben: kén és nitrogén</i>         |     |
| <i>beépülése</i> .....                                                            | 77  |
| 4.4. <i>Szén nanocsövek kémiai érzékelési tulajdonságainak vizsgálata</i> .....   | 86  |
| 4.4.1. <i>A hibák szerepe szén nanocső rétegek gázérezékelésében</i> .....        | 86  |
| 4.4.2. <i>Egyedi és réteget alkotó szén nanocsövek kémiai érzékelési</i>          |     |
| <i>tulajdonságainak összehasonlítása</i> .....                                    | 97  |
| 4.5. <i>Vezető szén nanocső/polikarbonát kompozitok mikroszkópos vizsgálata</i> . | 104 |
| <b>5. Tézisek</b> .....                                                           | 116 |
| <b>6. A tézisek alapjául szolgáló közlemények</b> .....                           | 122 |
| <b>7. Köszönetnyilvánítás</b> .....                                               | 124 |
| <b>8. Fontosabb rövidítések és jelölések</b> .....                                | 125 |
| <b>9. Az értekezésben hivatkozott irodalom</b> .....                              | 126 |

## 1. Bevezetés

A modern anyagtudomány fejlődésének egyik legjelentősebb vonulata az utóbbi évtizedekben a legalább egy dimenzióban a nanométeres tartományba eső méretű szerkezetek, röviden nanoszerkezetek vizsgálata. A nanoszerkezetek tömbi anyagokétól sok esetben eltérő tulajdonságainak felderítésére irányuló kutatás rohamos tempójú fejlődésének fő mozgatórugója a tudományos érdeklődésen túl a potenciális gyakorlati alkalmazások széles köre. A különféle anyagú, alakú és méretű nanoszemcsék, nanoszálak, nanocsövek, nanorétegek vagy nanomembránok egyedi, rendezetlen halmaz, részben vagy egészen rendezett összetett szerkezet formában váltak kutatások tárgyává például különleges mechanikai, elektromos, mágneses, termikus, optikai, katalitikus vagy más kémiai tulajdonságuk folytán (Moriarty 2001). A nanoszerkezetek különleges tulajdonságai valamiképpen mind méretfüggő tulajdonságok, legyen szó akár egyszerűen az óriási fajlagos felületről, mint egyes nanoszerkezetű adszorpciós szűrők esetén, vagy olyan fluoreszcens félvezető kvantumpöttyökről, ahol a kibocsátott fény hullámhosszát a részecske mérete határozza meg.

A méret, alak, tágabb értelemben a morfológia meghatározása tehát alapvetően fontos a nanoszerkezetek vizsgálatában, a tulajdonságok értelmezésében. Mivel a klasszikus optikai mikroszkópia felbontása a látható fény hullámhosszánál kisebb méretű objektumok leképezésére nem elégséges, a gyakorlatban elsősorban a különféle elektronmikroszkópos technikák terjedtek el a nanoszerkezetek morfológiájának vizsgálatára. Ezen belül is, a szükséges nehezebb minta-előkészítés ellenére a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) az egyszerűbben használható pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) mellett jelentős szerepet tölt be, jobb felbontásának köszönhetően.

Jelen disszertációban a különféle nanoszerkezetek vizsgálatában elért eredményeim közül három különböző nanoszerkezet-családdal kapcsolatosakat mutatom be, elsősorban olyanokat, amelyek az említett nanoszerkezetek különböző előállítási módszereihez kapcsolódnak a létrejövő nanoszerkezetek morfológiája és az előállítás paraméterei közti összefüggések feltárásával, főként TEM vizsgálatok segítségével. Az itt szereplő három különböző nanoszerkezetet, a pórusos szilíciumot, az MCM-41 mezopórusos szilikátot és a szén nanocsövet egy morfológiai hasonlóság köti össze: mindháromra jellemző hosszanti üreg, üregek jelenléte. Ezeket az objektumokat inverz egydimenziós nanoszerkezeteknek is nevezik. A szén nanocsövekre elsősorban szálként gondolunk, de a minden nanocső belsejében meglévő csatorna folytán az inverz nanoszerkezetek csoportjába is joggal besorolhatók.

A nanoszerkezetek, illetve a nanoskálán zajló folyamatok gyakorlati alkalmazására irányuló tevékenységet elterjedten, de pontatlanul nanotechnológiának szokták nevezni. Valójában itt nem valamilyen speciális lépésekből összeálló egységes technológiáról van szó, hanem szerteágazó módszerekről, a konkrét alkalmazástól függő sokféle kémiai, biológiai, fizikai eljárással, amelyeket többnyire más célokra is széles körben alkalmaznak. Pontosabb lenne többes számban, nanotechnológiákat emlegetni. Mégis, az a speciális szemlélet, gondolkodásmód, amely ahhoz szükséges, hogy szabad szemmel láthatatlan, emberi kézzel megfoghatatlan mérettartományban befolyásoljuk az anyagot, ad egyfajta egységes keretet ennek az egyébként heterogén területnek. Ebben az értelemben lehet jogos a „nanotechnológia” kifejezés. A nanotechnológia egyes területeit sem lehet általában könnyen besorolni a különféle tudományszakok klasszikus keretei közé. Egyértelműen határterületről van szó a kémia, fizika és biológia különböző diszciplínái közt, az anyagtudománnyal együtt, azzal erős átfedésben, de bizonyos részeiben és szemléletében attól határozottan elkülönülve.

A disszertációmban szereplő háromféle, anyagában, előállítási körülményeiben és tulajdonságaiban teljesen eltérő nanoszerkezet jól illusztrálja a nanotechnológia módszereinek és alkalmazási lehetőségeinek változatosságát. A pórusos szilíciumot egykristályos szilíciumból elektrokémiai, kémiai marással állítják elő, pórusszerkezete az alapanyag adalékoltságától és az előállítási körülményektől függően lesz szivacszerű vagy kisebb-nagyobb mértékben irányított. Előállítási módszere jó példája a „kifaragó” (top down) konstrukciós elv alkalmazásának a nanotechnológiában. Kezdetben a pórusos szilícium lumineszcens, optoelektronikai tulajdonságai kaptak nagy figyelmet, de alkalmazásai jelenleg elsősorban azt használják ki, hogy elektrokémiai úton szilíciumból viszonylag könnyen, jól szabályozhatóan készíthetünk jelentősen eltérő törésmutatójú rétegekből álló multiréteg-szerkezeteket. Ebben a témakörben egyfelől a pórusok morfológiáját és terjedési irányait vizsgáltam elektrokémiai marás esetén különböző kristálytani orientációjú és adalékoltságú kristályokon. Hasonlóképpen, a kristály adalékoltságától függően vizsgáltam a kialakuló szerkezet morfológiáját nedves kémiai marás esetén. A pórusos szilícium, extrém nagy pórusmélysége és kis pórusátmérője folytán, megfelelő hordozó volt az atomi rétegű leválasztás (ALD) módszer egy alkalmazhatósági határának felderítésére ónoxid réteg esetén.

Az MCM-41 és a hozzá hasonló mezopórusos szilikát szerkezetek készítése az „összerakó” (bottom up) konstrukciós elvet példázza: felületaktív molekulák önszerveződése alakítja ki azt a vázat (templátot), amelyet szilíciumtartalmú anyaggal, emellett esetleg átmeneti fémekkel impregnálunk, majd ennek kiégetésével amorf szilikát pórusos szerkezetet nyerünk. Az alkalmazott felületaktív vegyület szénláncának hossza

egyértelműen meghatározza a pórusok átmérőjét. Ilyen anyagokat elsősorban különféle katalitikus eljárásokban alkalmaznak, a jól meghatározott pórusátmérő tervezhető módon és szelektíven a reakció számára megfelelő konformáció felvételére kényszeríti a reagáló molekulákat. Ebben a témakörben gömb alakú, különböző átmeneti fémeket tartalmazó, különféle rendezettségű részecskék szerkezetét vizsgáltam és arra a kérdésre találtam egyértelmű választ, hogyan épül fel a hengersizű micellákból gömb alakú szemcse.

A szén nanocsövek előállításának több, jelentősen eltérő módszere is van. Néhány egzotikus előállítási módtól eltekintve ezek közös jellemzője, hogy magas hőmérsékletet igényelnek. A szén ívkisüléssel vagy lézeres besugárzással előidézett plazmából vagy széntartalmú gáz, gőz pirolízisével létrehozott gőzfázisból kondenzálódik közvetlenül vagy fém katalizátorszemcsék közreműködésével, egy vagy több koncentrikus rétegből álló, nanométeres mérettartományba eső átmérőjű hengerezű csöveket alkotva. Az egyes rétegeket a szénatomok hatszöges hálózata alkotja, mintha a grafit egy rétegéből kivágott sávot hengerre formálnánk. A szén nanocsövek kiemelkedően jó mechanikai és vezetési tulajdonságaik folytán sokféle alkalmazásra esélyesek, polimer kompozitokban és téremissziós elektronforrásként már most ipari termékek alkotóelemei. Disszertációmban egyfelől egy egzotikus, de gyakorlati alkalmazás szempontjából kecsegtető módszer, a víz alatti ívkisülés segítségével, másfelől a kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD) klasszikus eljárásával, harmadrészt az ún. porlasztásos pirolízis segítségével növesztett szén nanocsövekkel foglalkozom. Mindkét utóbbi módszer a CVD eljárások közé tartozik, de míg a klasszikus eljárásnál előre elkészített katalizátort alkalmaznak, porlasztásos pirolízis esetén a katalizátor-szemcsék a reakcióterben jönnek létre oldott formában beporlasztott fémorganikus vegyületből. Mindezek mellett a szén nanocsövek két jelentős, kémiai érzékelésben és polimer kompozitokban történő alkalmazásához kapcsolódó vizsgálataim eredményeire is kitérek.

Dolgozatom témáiuul olyan kutatásokat választottam, melyeknek eredményei jelentős mértékben az általam végzett vizsgálatokon alapulnak, illetve a következtetések levonásában meghatározó szerepem volt. Ezek a kutatások a mintapreparálás és a jellemzés összetettsége folytán több kutató közös munkáját igényelték, ezért a kísérletek ismertetésénél sok esetben többes szám első személyben fogalmazok, csak a közvetlenül az általam végzett kutatómunkával kapcsolatban használok egyes szám első személyű megfogalmazást. Az említett kutatásokról szóló közlemények több esetben olyan eredményekről is beszámolnak, amelyeknek elérésében a hozzájárulásom nem tekinthető meghatározónak. Esetenként ezekre is utalok dolgozatomban az adott kutatás leírásának teljessége érdekében, de ilyen eredményekkel kapcsolatban természetesen nem fogalmazok meg tézispontokat.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1 Pórusos szilícium

A szilícium az utóbbi évtizedekben a mikroelektronika domináns alapanyagává vált, néhány olyan tulajdonságának köszönhetően, amelyeknek következtében a legnagyobb mennyiségben előállított mikroelektronikai alkatrészek, eszközök legolcsóbban és megbízható minőségben szilíciumból gyárthatók. A szilícium alapú technológia más területekre való egyszerű kiterjesztését azonban az anyag fizikai tulajdonságai nem tették lehetővé. Az optoelektronika területére a szilícium nem tudott betörni, elsősorban azért, mert a szilícium indirekt sávszerkezetű félvezető, vagyis a vezetési sáv elektronjainak sávátmenete során a közvetlen fotonkissugárzásnak a valószínűsége igen csekély. A fénykibocsátó eszközök máig főleg a direkt sávú vegyületfélvezetőkől készülnek (pl. GaAs, InP, GaN, stb.), nincs megfelelő hatásfokú, szilícium-alapú elektronikával integráltan, azonos hordozón megvalósított, olcsón előállítható optoelektronikai eszköz. Ezért a 90-es évek elején nagy érdeklődést váltott ki és széles körben inspirált kutatásokat a felfedezés, hogy a tömbi egykristályos szilíciumból egyszerű elektrokémiai módszerrel előállítható pórusos szilícium szobahőmérsékleten fotolumineszcenciát mutat (Canham 1990). A pórusos szilícium (PS) akkor már régóta ismert volt, elsőként A. Uhlir számolt be arról, hogy egykristályos szilícium anodizálása során bizonyos körülmények között, kis áramsűrűségek esetén, a felületen egy matt, pórusos réteg keletkezik (Uhlir 1956). Nem sokkal később Schmidt (Schmidt et al 1957) és Turner (Turner 1958) vizsgálták a szilíciumon elektrokémiai úton létrehozható réteg képződését. Ezek a korai munkák azt feltételezték, hogy a réteg valamilyen leválasztási folyamat következtében alakul ki és amorf szilícium alkotja. Elsőként Theunissen magyarázta a pórusos réteg létrejöttét a szilícium szelektív oldódásával (Theunissen 1972). Más kutatók hasonló rétegeket HF/HNO<sub>3</sub> oldatban történő nedveskémiai marással, tehát nem elektrokémiai úton állítottak elő (Fuller et al 1956), (Archer 1960), ezt az eljárást rozsdamarásnak (stain etching) nevezik. Elsőként Pickering és társai számoltak be PS réteg fotolumineszcenciájáról 1984-ben (Pickering et al, 1984). A mérés alacsony hőmérsékleten, 4,2 K-en történt. A szerzők a jelenséget az amorf fázis jelenlétével magyarázták, tévesen. Ez a munka nem váltott ki akkor nagyobb visszhangot. Nem úgy Canham felfedezése, aki, mint fentebb említettem, a szobahőmérsékletű, magas kvantumhatásfokú fotolumineszcencia demonstrálásával sok kutató figyelmét irányította a PS kutatása felé. Canham a jelenséget a kvantum-bezártassággal (quantum confinement) magyarázta, vagyis a szilícium kristályokban nagyon kis méretük folytán diszkrét energiájú elektronállapotok vannak jelen és az ezek közti átmenetek

okozzák a meghatározott hullámhosszú fénykibocsátást. Egy évvel később francia kutatók publikálták (Halimaoui et al 1991) PS réteg elektrolumineszcenciáját. Rétegük anódos oxidáció közben mutatott fényemissziót, a kibocsátott fény hullámhossza az anodizáció közben csökkent, ezzel is alátámasztva, hogy a jelenség oka a kvantumos méretű kristályok jelenléte. Anodizáció közben ezek mérete tovább csökken, ezzel a kék felé tolódik az emissziós csúcs.

Mindezek az eredmények a pórusos szilíciummal kapcsolatos kutatások jelentős élénkülését váltották ki. A sokféle fajtájú, morfológiájú PS szerkezet előállítása, szerkezeti, elektromos és optikai jellemzése, illetve a képződés és a lumineszcencia mechanizmusainak elméleti tisztázása számos kutató erőfeszítéseinek eredményeként vált lehetségessé, a kutatás „hőskorának” eredményeiről jó összefoglaló Cullis és társai cikke (Cullis et al 1997), illetve magyar nyelven Molnár Kund (Molnár 2001) és Volk János PhD értekezése (Volk 2005) ajánlható.

A PS szerkezete bizonyos határok közt jól szabályozható, egyfelől függ a kiinduló szilícium egykristály elektromos tulajdonságaitól, adalékoltságától, orientációjától, másfelől az anodizálás során alkalmazott kísérleti paraméterektől, úgymint a HF koncentrációtól, hőmérséklettől, áramsűrűségtől. Nagyobb áramsűrűség ugyanazon egyéb paraméterek esetén nagyobb porozitást eredményez. A réteg vastagsága elektrokémiai módszer esetén a marás időtartamával lesz arányos. Rozsdamarás esetén ellenben a réteg egy maximumértéknél nem lesz vastagabb, mivel, bár a marási sebesség erősen irányfüggő, de semelyik irányban nem nulla, tehát a már létrejött pórusos réteg folyamatosan fogy a tetején. Az elektrokémiai úton előállított PS rétegre viszont az jellemző, hogy az oldódás csak a pórusok végén történik, a pórusfalak passzíválódnak. A folyamat részletes elemzése megtalálható Lehmann könyvében (Lehmann 2002), jelen dolgozat kereteit meghaladná az alaposabb tárgyalás. A különféle PS szerkezetek kialakulásának megértéséhez azt kell tudnunk, hogy a Si HF-ben történő oldódásához abban a paramétertartományban, ahol PS réteg keletkezik, lyukak jelenléte szükséges, a folyamat sebességét a lyukáram határozza meg. Ennek következtében a p típusú szilíciumban, ahol a lyukak a többségi töltéshordozók, a PS réteg kis feszültségnél is könnyen létrehozható, míg n típusú szilíciumban csak megvilágítás vagy záró irányú, letörésig történő előfeszítés segítségével történő lyukgenerálás segítségével. A pórusos réteg megőrződésének kulcsa az, hogy a lyukak nem tudnak behatolni a pórusfalakba vagy tértöltési hatás miatt vagy a méreteffektus miatt: a nagyon vékony pórusfalakban a kiszélesedő tiltott sáv ezt megakadályozza. Alacsony és közepes adalékoltságú p típusú szilíciumból jellemzően mikropórusos, szivacszerű, izotrop szerkezet alakul ki, néhány nanométeres jellemző pórusmérettel. Magasabb adalékoltságú  $p^+$  szilíciumból jellemzően a felületre merőleges orientációjú mezopórusos csatornák jönnek

létre, (001) orientációjú szelet esetén a hosszú, a réteg tetejétől az aljáig terjedő csatornák a [001] irányt követik, de sűrűn vannak oldalágaik is, egy jellegzetes, fenyőfaszerű szerkezetet alkotva. A jellemző csatornaméret néhányszor tíz nanométer. Az  $n^+$  alapanyagból a  $p^+$ -hoz hasonló mezopórusos, anizotrop csatornás szerkezetek képződnek.  $n^-$  szilíciumból viszont makropórusos szerkezetű párhuzamos csatornák képződnek, nagy, akár 100 nm körüli átmérővel. Más paraméterek választása esetén ugyanolyan alapanyagból különböző típusú szerkezetek jöhetnek létre.

A pórusos szilícium a széleskörű kutatási erőfeszítések ellenére végül is egyelőre nem váltotta be azt a reményt, hogy segítségével szilícium-alapú integrált optoelektronika jöjjön létre. A PS-alapú LED-ek hatásfoka, stabilitása, illetve modulációs sáv szélessége nem érte el azt a szintet, amely a nagysebességű távközlési alkalmazások céljára megfelelővé tenné. Más célokra azonban igenis megfelelőnek bizonyult az egyszerűen előállítható, széles tartományban, nanométeres skálán is szabályozható szerkezetű anyag: használják mikromechanikai, mikrotechnológiai eljárásokban feláldozható segédretegként, különféle felületi reakciók hordozójaként, érzékelőkben, akár biológiai, biokémiai környezetben is. Naplemek antireflexiós rétegeként is hasznosnak bizonyult. Kihasználva, hogy jelentősen eltérő porozitású és emiatt eltérő törésmutatójú multirétegek egyszerűen készíthetők belőle, különféle passzív optikai elemek, pl. Bragg-reflektorok, Fabry-Perot rezonátorok, hullámvezetők készítésére is alkalmazzák.

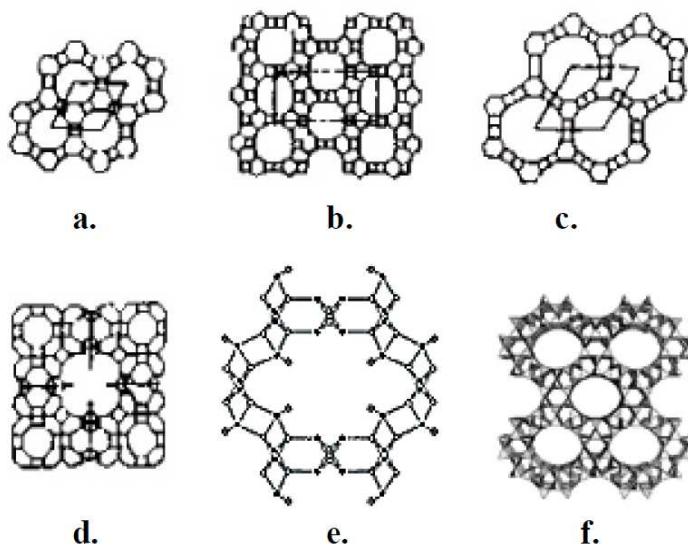
Magyarországon pórusos szilícium kutatása elsősorban intézetünkben, az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetében folyt, a réteg-előállítás Vázsonyi Éva által kidolgozott eljárásain alapulva. Az előállítási paraméterek és a kialakuló szerkezet közti összefüggések vizsgálatán túlmenően kollégáim vizsgálták a PS rétegek elektromos viselkedését, PS LED-ek tulajdonságait, a PS rétegek feláldozható segédretegként való alkalmazását mikrogépészeti eljárásokban, különböző porozitású szerkezetekből felépülő PS multirétegek előállítását és optikai tulajdonságait. Emellett többféle analitikai módszer, így a spektroszkópiai ellipszometria, ionvisszaszórásos spektrometria (korábban Rutherford visszaszórásos spektrometria, RBS), kisszögű neutronszerzés, PS rétegek vizsgálatára való alkalmazásának módszertani fejlesztésében is részt vettek kollégáim.

## 2.2 Mezopórusos szilikátok

Az utóbbi évtizedekben a vegyipar számos területén jelentős mértékben elterjedt az ún. heterogén katalitikus reakciók alkalmazása. Heterogén katalízisról beszélünk, amikor a katalizátor és a reagensek halmazállapota eltér. Ez általában gáz vagy folyadék halmazállapotú reagensek és szilárd fázisú katalizátor kölcsönhatását jelenti, a reakció a szilárd katalizátor felületén zajlik le. Nyilvánvaló, hogy a kémiai technológiai folyamat hatékonyságát a katalizátor és a reagensek adott folyamatokra vonatkozó kémiai aktivitásán kívül az érintkezési felület nagysága, tehát a katalizátor fajlagos felülete is jelentősen befolyásolja. Emiatt katalizátorként és katalizátor-hordozóként hatékonyan alkalmaznak különféle, a nanométeres tartományba eső méretű üregeket, pórusokat tartalmazó anyagokat. A katalitikus alkalmazásokon túl gyakran szűrőként, adszorbensként, illetve ioncserélőként is ilyen anyagok a legmegfelelőbbek. A nanopórusos anyagok szerkezetvizsgálata, kémiai, illetve morfológiai tulajdonságok szempontjából kontrollált előállítás, illetve különféle alkalmazásaikkal kapcsolatos kutatások hatalmas területté növekedtek az elmúlt évtizedekben. Jelen összefoglalóban csak a dolgozatban szereplő vizsgálathoz szorosabban kapcsolódó irodalmi előzményeket ismertetem részletesebben. A témakör irodalmáról jó összefoglalás található két magyar nyelvű PhD dolgozatban is, kicsit eltérő szemszögből (Szegedi 2004, Solymár 2005).

A nanopórusos anyagok közül először a zeolitok kaptak nagy figyelmet, a kőolajiparban, illetve a szerves vegyipar különböző területein máig is nagy mennyiségben alkalmazzák természetben is előforduló, illetve mesterségesen előállított változataikat.

A zeolitok kristályosan rendezett, víztartalmú aluminoszilikátok, szerkezetük a 0,5 – 1,2 nm-es tartományba eső átmérőjű pórusokat, csatornákat tartalmaz (lásd 1. ábra). A szilíciumon és az alumíniumon kívül kisebb-nagyobb arányban Na, Ca, Li, K, Ba, Mg és Sr kationokat tartalmazhatnak. A beépült kationok különféle tulajdonságú katalitikus centrumokat képeznek, ez a laza, nagy fajlagos felületű szerkezettel együtt sokféle katalitikus reakcióban teszi lehetővé hatékony alkalmazásukat. Mesterségesen előállításuk során bizonyos keretek közt lehetséges a pórusméretük, illetve kémiai tulajdonságaik befolyásolása (Barrer 1982). A zeolitok meghatározott pórusátmérője és pórus-morfológiája lehetővé teszi méret- és alakszelektív felhasználásukat a pórusméretüknél kisebb molekulák reakcióiban. A szelektivitás komoly gazdasági előnnyel járhat, emiatt széles körben vizsgálták és alkalmazzák a zeolitokat számos vegyipari folyamatban, ahol pórusaik mérete folytán hatékonyan alkalmazhatók.

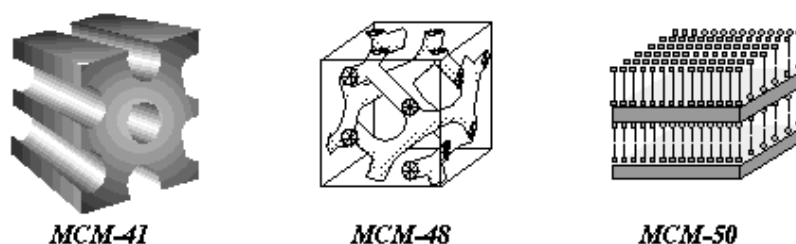


**1. ábra** Néhány nagypórusú zeolit szerkezeti sémája: a.  $\text{AlPO}_4$ , b.  $\text{AlPO}_4\text{-8}$

Ezzel párhuzamosan pedig, már a 80-as évek elejétől széles körben kísérleteztek olyan pórusos szerkezetek előállításával, amelyeknek a kristályszerkezete a természetes zeolitokénál nagyobb pórusokat tartalmaz és így nagyobb molekulák reakciói esetén alkalmazhatók (Balkus et al 2001). Ilyen mezopórusos, vagyis 2 nm-nél nagyobb, de 50 nm-nél kisebb pórusméretű szerkezeteket sikerült is előállítani, elsősorban az aluminofoszfátok körében, de ezek termális, hidrotermális stabilitása nem bizonyult megfelelőnek. Más esetben, mint pl. az UTD-1 nevű nagy szilíciumtartalmú zeolit (Freyhardt et al 1996), az előállítás túl bonyolult volta szab határt a gyakorlati felhasználásnak. Egy másik kutatási irány valamilyen, a természetben előforduló kristályszerkezet átalakítása, erre példa az FSM-16, ezt kanemit, egy réteges polyszilikát ásvány átalakításával állították elő japán kutatók (Inagaki et al 1993), a reakció során a kanemit sík lemezei hatszöges csatornákká hajtogatódnak.

Egész más megközelítést jelentett a Mobile kutatóinak eredménye, Kresge és társai (Kresge et al 1992) nem kristályos, hanem amorf falú pórusos szerkezetet állítottak elő meghatározott pórusmérettel. Az általuk előállított MCM-41 és a hasonló módon létrejövő M41S család (lásd 2. ábra) közös jellemzője, hogy felületaktív molekulák önszerveződése által létrehozott gömb és rúdmicellák alkotják azt a templátot, amelyet utána szilíciumtartalmú anyaggal reagáltatnak, majd kiégetnek. Ezzel a templát eltávozik és egy szervetlen pórusos szilikát szerkezet marad vissza. Az eredeti MCM-41 szintézis-reakcióban  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NOH/Cl}$  (cetiltrimetilammónium-klorid, CTMA'Cl) molekulákat alkalmaztak, ezek vizes oldatban, lúgos közegben, megfelelő körülmények között hengeres micellákat képeznek. Az oldathoz adott valamilyen oldott szilíciumforrás, pl. Na-szilikát

oldat vagy tetraetil-ortoszilikát (TEOS) hidrolizál és megfelelő körülmények esetén a micellák felületén amorf szilikát bevonat képződik. Eközben a hengeres micellák egymás mellé rendeződnek és az egymással párhuzamos hengerek egy egydimenziós hatszögrácsot alkotnak. Az anyag (templát) kiégetésével a szerves alkotóelemek eltávoznak és visszamarad egy amorf szilikát vázszerkezet. Az ezzel kapcsolatos kiterjedt vizsgálatok (pl. Beck et al 1992, Chen et al 1993, Firouzi et al 1995) alapján a reakció lépéseit nem egymás utáni folyamatokként kell tekintenünk, a szilikátkomponens jelenléte általában szükséges a lejátszódó rendeződéshez. Mivel a kialakuló micellák átmérőjét az alkalmazott felületaktív molekula hossza határozza meg, a pórusok mérete jó közelítéssel egyforma, illetve szabályozható is, ha más lánchosszúságú molekulát választunk. A reakciókörülmények, így a pH, illetve a szilikát/templát arány módosításával egyrészt az amorf falvastagság módosítható, nagyobb változtatások esetén pedig más jellegű micellák képződnek és azokból más összetett szerkezetek jönnek létre. Megemlítendő az M41S család másik két tagja, az elágazó, háromdimenziós csatornarendszerű MCM-48 és a réteges szerkezetű, nem stabil MCM-50.



**2. ábra** Az M41S anyagcsalád tagjai

Elvben hasonló, de a konkrét kémiai körülményeket tekintve eltérő reakciók is alkalmasak hasonló szerkezetek előállítására. Az eredeti MCM-41 reakció ionos kölcsönhatáson alapul: a kationos felületaktív anyag anionos szervetlen összetevő rendeződését szolgálja. Működnek fordított jellegű reakciók is anionos fejcsoporttal rendelkező felületaktív molekulával és kationos oxid-komponenssel. Egy ellenion beiktatásával lehetségesek olyan reakciók is, amikor a felületaktív molekula és a szervetlen komponens azonos töltésű. Az ionos kölcsönhatásokon alapuló reakciókon kívül kidolgoztak semleges vagy nemionos felületaktív anyagokon alapuló eljárásokat is, ezeknél hidrogénhíd-kötés kapcsolja össze a két komponenszt. Az M41S család felfedezése óta különböző reagensek és különböző szintéziskörülmények alkalmazásával számos mezopórusos amorf anyag előállítására került sor. Ezek egy része az MCM-41-hez hasonló szerkezetű, rúd alakú micellákból kialakuló hexagonális rendezettségű struktúra, például az

SBA-15, amely az MCM-41-nél nagyobb, 4,5 – 30 nm közötti pórusátmérővel és 3 – 7 nm közötti falvastagsággal előállítható megfelelően stabil anyag, a Kaliforniai Egyetem (Santa Barbara) kutatói szintetizálták (Zhao et al 1998). Ugyancsak a Santa Barbara-i csoport állította elő a gömbszerű micellákból képződő, köbös szimmetriájú SBA-1 szerkezetet (Huo et al 1994).

Elsősorban a katalitikus, de más alkalmazások szempontjából is nagy jelentőségű más ionokat bejuttatni a szerkezetbe és ezáltal különféle, kémiaiag eltérően viselkedő aktív centrumokat kialakítani. Két alapvető módszer lehetséges, az egyik, amikor az idegen elem vegyületét a reakcióelegyhez adagolva ezek az atomok is beépülnek a szilikátvázba, a másik, amikor utólag juttatják be az idegen atomokat. A témának óriási irodalma van (Szegedi 2004), sokféle fém, például Al, Fe, Co, Ti, V, Zr, Mo, Cu ionjainak a szilikátvázba bejuttatását vizsgálták, illetve oldották meg.

Az eredeti reakció során keletkező MCM-41 szemcsék alakja általában szabálytalan. Bizonyos kromatográfiás, optikai, elektronikai alkalmazások azonban meghatározott morfológiát igényelnek. 1996-tól kezdődően sikerült olyan módszereket kidolgozni, amelyekkel filmek (Tolbert et al 1997), szálak, illetve gömbök (Schacht et al 1996) is előállíthatók. Hatékonyabb, gyors eljárást publikáltak Grün és szerzőtársai (Grün et al 1997), a monodiszperz szilika gömbök előállítására jól ismert Stöber-módszer (Stöber et al 1968) módosításával, a gömb alakú MCM-41 részecskék előállításának vizsgálata a későbbiekben ezen az eljárásen alapult. Az utóbb idegen ionokkal szubsztituált MCM-41 gömb alakú szemcséit is sikerült előállítani közvetlen szintézissel is.

Az MCM-41 szemcsék belső szerkezetéről már a felfedezésről beszámoló cikkben (Kresge et al 1992) is közöltek a csatornákkal párhuzamos irányban átvilágított TEM képeket, amelyeken világosan látszik a hexagonális elrendeződés. A csoport által ugyanabban az évben közölt részletesebb cikk (Beck et al 1992) a csatornákra merőleges irányból készült TEM képet is bemutat, látszik, hogy az adott szemcsében a csatornák végig párhuzamosak, egy rendszert alkotnak. Gömbszerű MCM-41 szemcsék esetén kezdetben nem volt világos a belső szerkezet, de röntgendiffrakciós mérések itt is hexagonális szimmetriára utaltak (Grün et al 1997). Qi és társai (Qi et al, 1998) az általuk előállított gömbszerű szemcsékről TEM képeket is közöltek, de a belső szerkezetre ezekből nem lehetett következtetni. Pauwels és társai részletesen elemezték az általuk előállított kisebb, néhány száz nanométeres átmérőjű MCM-41 gömbrészecskék szerkezetét XRD és SEM mellett TEM-mel is (Pauwels et al 2001). Cikkükben felvetik azt a szerkezeti szempontból izgalmas kérdést: hogy épül fel egymással párhuzamos csőszerű pórusokból egy gömbszerű alakzat. A kérdésre részleges választ tudtak adni: a gömb egy belső magból és egy külső, vastagabb héjból áll, a héjban a pórusok lokálisan többnyire egymással párhuzamosan és

átlagosan sugárirányban állnak. A hexagonális szimmetria lokálisan érvényesül. A mag szerkezetét egy kb. 150 nm átmérőjű szemcse esetén szabályos hexagonálisnak találták. Részben ugyanez a csoport tovább vizsgálva a kérdést (Lebedev et al 2004) némileg eltérő előállítási módszert alkalmazva, de ugyancsak 150 nm körüli átmérőjű szemcsék esetén megállapította, hogy a mag valójában egy köbös, csonkolt oktaéder alakú MCM-48 részecske, ennek lapjain nőnek aztán az MCM-41 domének. A domének közti, a gömb felszíne felé haladva egyre szélesebb átmeneti részek szerkezetére nem terjedt ki a modelljük.

## 2.3 Szén nanocsövek

### 2.3.1. A szén nanoszerkezetek jellemzői

Az elemi szén természetben előforduló két fő módosulata, allotrópja, a gyémánt és a grafit szélsőségesen eltérő tulajdonságokat mutatnak. Színük, keménységük elektromos vezetőképességük értékei kis túlzással az adott mennyiség skálájának ellentétes végein találhatók. Mivel mindkét anyag tisztán szénatomokból épül fel, ezek a különbségek nyilvánvalóan az atomok eltérő elrendeződéséből adódnak. A gyémánt esetén a szénatomhoz négy szomszédja kapcsolódik közvetlenül, az első szomszédok egy tetraéder négy sarkán helyezkednek el. A szén négy vegyértékelektronja (egy s és három p elektron) négy ekvivalens és egymástól a térben lehető legtávolabb elhelyezkedő molekulapályává hibridizálódik. Ezt a konfigurációt nevezzük  $sp^3$  hibridizációnak. A grafit esetében csak három elektron vesz részt lokalizált kémiai kötésben, a szénatom három közvetlen szomszédjával egy síkban helyezkedik el, a kötések  $120^\circ$ -os szöget zárnak be. A negyedik vegyértékelektron a síkra merőleges  $p_z$  pályán helyezkedik el, ezek az elektronok a grafitban delokalizált elektronfelhőt alkotnak. A grafitra jellemző elektronkonfigurációt  $sp^2$  hibridizációnak nevezzük. Ebből következően az atomok hatszöges elrendezésben, egy síkban helyezkednek el (ezt nevezik grafénsíknak), a grafitkristályt ezek az egymással párhuzamos síkok alkotják. Az atomok távolsága a grafit egy síkján belül 0,142 nm, kisebb, mint a gyémántban (0,154 nm), a síkok távolsága viszont kb. 0,335 nm. A síkokat gyenge van der Waals erő kapcsolja össze, miközben a síkon belül az atomok közt erős kovalens kötések hatnak, a gyémánt kötéseinél is erősebbek.

Az elemi szén szilárd fázisú módosulataira jellemző, hogy az atomokat erős kovalens kötések kötik össze. Belátható, hogy ilyen anyagok megszilárdulásakor energetikailag kedvező, ha az atomok számához viszonyítva minél több kötés jön létre. Ez egyfelől úgy valósulhat meg, ha minél nagyobb kristályszemcsék alakulnak ki. Bizonyos nemegyensúlyi körülmények közt viszont nincs mód nagy, szabályos kristályszemcsék kialakulására. Kis kondenzátumok esetén e helyett a szénatomok olyan részben vagy egészen zárt héjakba rendeződnek, melyeket lokálisan a grafén szerkezete jellemez. Ekkor a szerkezet összes atomjának lesz három szomszédja, melyekhez kovalens kötéssel kapcsolódhat. Ez ugyan a grafénsík energetikailag kedvezőtlen torzulását jelenti, de nem túl nagy torzulás esetén ezt kompenzálja a kötések létrejöttéből eredő energianyereség. A görbület hatását a rendszer energiájára részletesen elemezték egyfalú szén nanocsövek (SWCNT) esetére (Saito et al 2000), ennek alapján a  $C_{60}$  fullerén átmérőjével megegyező átmérőjű SWCNT esetén ( $d=0,7$  nm) a görbületből eredő hatás kb. 2% a grafénsík energiájához képest. Ennek alapján érthető, hogy stabilak tudnak lenni olyan zárt vagy

részen zárt, görbült héjak által alkotott szén nanoszerkezetek, amelyeknek a görbületi sugara a nanométeres tartományba esik. Ezek esetenként több rétegből állnak, mivel az összfelület csökkenése is energianyereséggel jár.

Ilyen, görbült, grafitos felületekből álló, nanométeres tartományba eső méretű szerkezetek léte csak az utóbbi évtizedekben bizonyosodott be, nem utolsósorban azért, mert korábban nem álltak rendelkezésre a szerkezet felderítésére alkalmas vizsgálati eszközök. Ennek a családnak elsőként felfedezett és helyesen leírt szerkezetű tagjai a fullerének (Kroto et al 1985) voltak. A fulleréneket zárt szerkezet jellemzi, a szénatomok öt- és hatszögeket alkotnak. A legkisebb, leggyakrabban előforduló, 60 szénatomból álló, 12 ötszöget és 20 hatszöget tartalmazó szerkezet ( $C_{60}$ ) alakja közel áll a gömbhöz, a magasabb atomszámú szerkezetekre a megnyúltabb, ellipszoidszerű alak jellemző. A fullerének felfedezése nagy érdeklődést, máig tartó kutatási hullámot váltott ki. Szerkezetük, előállításuk, fizikai és kémiai tulajdonságaik, vegyületeik, lehetséges alkalmazásaik vizsgálata, amellet, hogy számos új tudományos felismerést eredményezett, megtermékenyítően hatott, mintegy mintául szolgált más nanoszenek kutatásában. Nagyon érdekes ebből a szempontból a szén nanocsövek felfedezésének és szerkezetük értelmezésének története, melyet itt részben Albert Nasibulin (Nasibulin 2011) munkája nyomán ismertetek. A szén nanocsövek (a továbbiakban az angol rövidítés alapján: CNT) felfedezését Sumio Iijima japán kutató nevéhez kapcsolják (Iijima 1991), pedig már Iijima valóban új korszakot nyitó cikke előtt szinte minden lényegeset tudni lehetett a CNT-kről. Már a 19. század végén valószínűleg CNT-ket állított elő a két Schutzenberger (Schutzenberger and Schutzenberger 1890), míg a 20. század közepére a TEM megjelenése a CNT-k megfigyelésére is módot adott. Így Watson és Kaufmann (Watson et al 1946) 100 nm-es átmérő körüli csőszerű szén szerkezetek előállítását és megfigyelését publikálták, Raduskevics és Lukjanovics (Radushkevich and Lukyanovich 1952) pedig először közöltek tiszta TEM képeket 30 – 50 nm átmérőjű CNT-kről. A különféle szénszálak kutatása később egyre nagyobb teret nyert, főleg kompozitokban erősítő szálként való alkalmazásuk hatására. Bacon 1960-ban ívkisüléssel növesztett tekercs alakú grafit szálakat vizsgált (Bacon 1960). A CNT-k növekedési mechanizmusáról elsőként Baker és társa közölt cikket 1975-ben (Baker et al 1975). Megemlítendő Oberlin, Endo és Koyama cikke (Oberlin et al 1976), ők 10 nm alatti átmérőjű üreges szénszálak (ma ezeket nyilván egy- vagy néhányfalú CNT-knek neveznénk) előállítását publikálták. A szén nanoszálak átmenetifém-katalizátorok segítségével történő növesztése kapcsán a FeCo és FeNi katalizátor nanorészecskék és a kialakuló nanoszálak kristályszerkezete közti összefüggéssel Audier és társai 1981-ben foglalkoztak (Audier et al 1981).

Iijima első, 1991-es, a Nature-ben megjelent cikkében (Iijima 1991) arról számolt be, hogy szén elektródák közt létrehozott egyenáramú ívkisüléssel párologtatott el szén alacsony nyomású (100 torr) argon atmoszférában. A negatív elektródán 4 és 30 nm közötti átmérőjű szénszálakat talált, ezeket vizsgálta transzmissziós elektronmikroszkópiával. A nagyfelbontású TEM vizsgálatok alapján valószínűsítette, hogy a szerkezetek koncentrikus, szabályosan zárt hengerekből állnak, esetében 2 – 50 közti rétegszámmal. A rétegek közti távolságot kb. 0,34 nm-nek határozta meg, a tömbi grafit rétegei közti távolsággal megegyezően. Emellett elektrondiffrakciós vizsgálatok segítségével igazolta egyrészt, hogy az atomok az egyes hengerek palástján hexagonális szimmetriájú rendszert alkotnak, másrészt, hogy a különböző rétegekben eltérő a hexagonális rács irányítottsága a cső tengelyéhez képest, nincs köztük a tömbi grafit ABAB elrendeződéséhez hasonló korreláció. Mindezek mellett felhívta a figyelmet arra, hogy az általa adott szerkezeti modell az akkor már jól ismert és széles körben vizsgált fullerénekkal rokonítja ezeket a szerkezeteket.

Iijima idézett cikke inspirálhatta Mildred Dresselhaus csoportját az egyrétegű grafitos szén hengernek (ma úgy mondanánk: egyfalú szén nanocső, SWCNT), mint az Iijima által felfedezett és jellemzett szénszálak legegyszerűbb esetének elméleti leírására (Saito et al 1992). A cikk a ma is érvényes elméleti modell mellett az ebből szoros kötésű (tight binding) módszerrel számolt, máig érvényesnek tekinthető és a későbbi kísérletek által sokszorosán alátámasztott elektronszerkezeti leírást is ismerteti, mindezt az SWCNT-k felfedezése előtt. Ez a felfedezés sem váratott aztán sokáig magára, a következő évben egymástól függetlenül két csoport is beszámolt egyfalú szén nanocsövek előállításáról (Bethune et al 1993; Iijima and Ichihashi 1993), ugyancsak ívkisüléssel, de átmenetifém katalizátor jelenlétében. (Érdekes módon mindkét cikk használja már a korábban nem szereplő „carbon nanotube” – szén nanocső – elnevezést.)

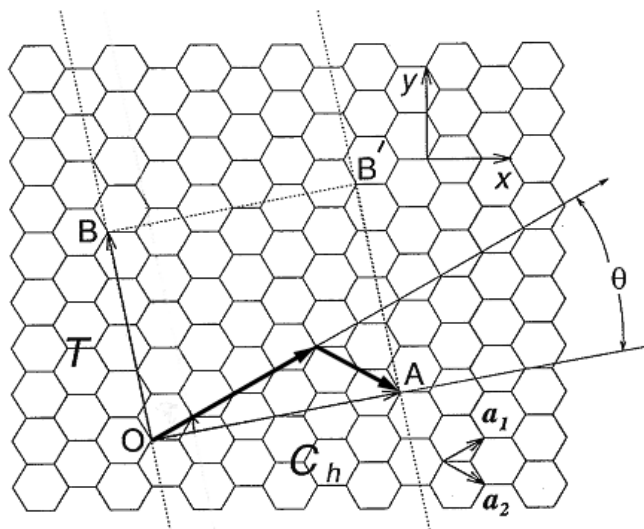
Innen indult hát a CNT-k kutatásának „aranyláza”, máig évi többezer publikációt eredményezve. A CNT-k a fullerének és a szénszálak szempontjából nézve is extrém objektumnak tűntek, mint „kvázi végtelen” hosszú fullerén és a létező legkisebb átmérőjű szénszál. Emellett hamar kiderült, hogy a szabályos CNT-k mechanikai és elektromos vezetési tulajdonságai rendkívüliek. A CNT-k alapvető tulajdonságainak megismerésén, az előállítási módszereik fejlesztésén túl a kutatás főként arra irányult és irányul, hogy hogyan lehet ezeket a rendkívüli jellemzőket a gyakorlat számára hasznosíthatóvá tenni.

Magyarországon is több kutatóhelyen foglalkoztak szén nanocsövek kutatásával, elméleti területen többek között Kürti Jenő (ELTE), László István (BME) említendő, míg jelentősebb kísérleti munkát végzett Kiricsi Imre (†) és csoportja (SzTE) főként a CVD növesztés területén, Biró László Péter és csoportja (MTA MFA) főként a CNT-k

pásztázószondás módszerekkel történő vizsgálatában, Kamarás Katalin és Pekker Sándor csoportja (MTA SzFKI) a CNT-k spektroszkópiája és kémiája területén, valamint Kálmán Erika (†) és csoportja (MTA KK) a CNT-k kémiai módosítása és többféle alkalmazása területén.

### 2.3.2. A szén nanocsövek szerkezete

A szén nanocsövekről az elmúlt húsz évben számos összefoglaló munka született könyv (pl. Dresselhaus et al 1996, Ebbesen 1996, Reich et al 2004) és összefoglaló cikk (pl. Bonard et al 1998, Dai 2002, Charlier et al 2007) formájában, angol mellett magyar nyelven is (pl. Kónya et al 2001, Kürti 2007). A továbbiakban itt ezért csak tömören próbálom összefoglalni a legfontosabb ismereteket, a további részletek tárgyalását irodalmi utalásokkal pótolva.



**3. ábra** A grafén sík és egy kiterített egyfalú nanocső jellemzői, (Dresselhaus et al 1996) nyomán

A hibamentes egyfalú szén nanocsövet (SWCNT) szabályos hengernek tekinthetjük, melynek hosszát itt végtelennek vesszük, de az átmérője véges. A henger palástját görbült hatszögekbe rendeződött szénatomok alkotják. Ha egy SWCNT-t a tengelyével párhuzamosan képzeletben elvágunk és kiterítünk, a grafit egy rétegének, a grafénnek egy véges szélességű szalagját kapjuk. A grafén egy kétdimenziós hatszögrács, a hatszögek csúcspontjaiban helyezkednek el a szénatomok. Az SWCNT-k szerkezetét legegyszerűbben úgy tudjuk jellemezni, ha az vizsgáljuk, hogy a nanocső kiterítésével kapott szalag hogyan illik rá a hatszögrácsra, milyen széles és milyen szöget zár be a hatszögrács meghatározó

irányaival. Ha úgy vágjuk el a modell-nanocsövet, hogy a vágás áthaladjon rácspontokon, a szalag két szélén egymással szemben elhelyezkedő „elvágtott” rácspontok a nanocső szempontjából ekvivalensek.

A 3. ábrán látható a kétdimenziós hatszögrács egy lehetséges ábrázolása az  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  bázisvektorokkal. Az origót O betű jelöli a bal alsó sarok közelében. Minden rácspont jellemezhető egy  $(n, m)$  számpárral, ahol az origóból az adott pontba mutató vektort

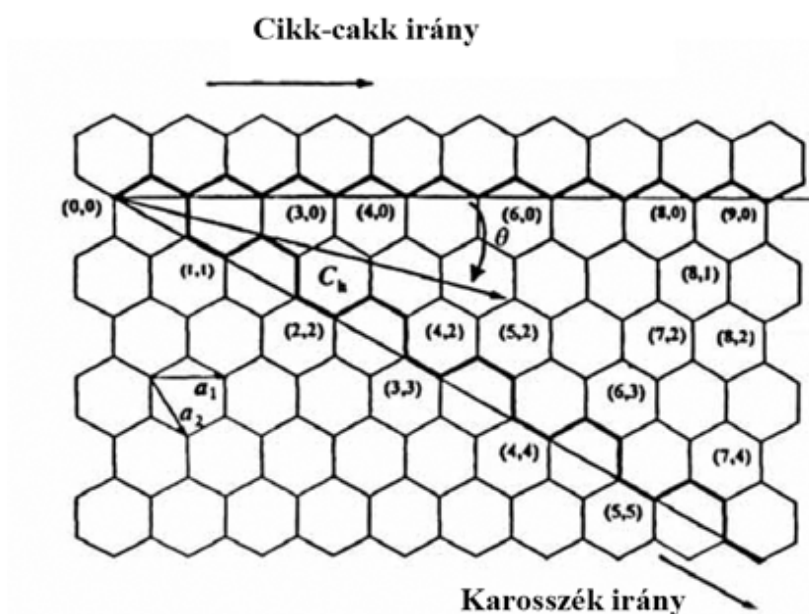
$$\mathbf{C}_h = n \cdot \mathbf{a}_1 + m \cdot \mathbf{a}_2$$

alakban adhatjuk meg. A nanocső szerkezetét egyértelműen jellemzi, hogy az origóval melyik másik rácspont lesz ekvivalens, ezek feltekert állapotban egybeesnek. Ennek a rácspontnak az  $(n, m)$  koordinátaival szokták az SWNT-k típusát is megadni. A 3. ábrán példaképpen felrajzoltuk egy kiterített SWCNT szalagját, ezt szaggatott vonalak jelzik. Koordináta-rendszerünkhöz úgy illesztettük a szalagot, hogy az origó egy szélső, „elvágtott” rácspont legyen. Az O és A pontok, valamint a B és B' pontok ekvivalensek. Könnyen leolvasható, hogy az A pont koordinátái:  $(4, 2)$ , vagyis ez a  $(4, 2)$  típusú nanocső kiterített ábrázolása. Az  $\mathbf{OA} = \mathbf{C}_h$  vektort királis vektornak nevezzük. Ha a grafén szalagot újra nanocsővé tekerjük, a királis vektor körbefut a henger palástján a cső tengelyére merőleges síkban. A királis vektornak az  $\mathbf{a}_1$  bázisvektorral bezárt szögét királis szögnek nevezzük, a 3. ábrán  $\theta$  jelöli. Belátható, hogy a feltekert cső translációs szimmetriával rendelkezik, az  $\mathbf{OB}$  vektorral eltolva önmagával fedésbe kerül a szerkezet. Ez általánosan is igaz, az egyfalú szén nanocsövek krisztallográfiai szempontból egydimenziós kristályok, translációs vektoruk a királis vektorra merőleges legkisebb rácsvektor.

Két speciális esetet szokás megkülönböztetni (lásd 4. ábra), az egyik, amikor  $m = 0$ , a másik, mikor  $n = m$ . Az  $m = 0$  esetben a királis vektor a hatszögek oldalainak egy részére merőleges, a királis szög  $\theta = 0^\circ$ . A csövet a tengelyére merőlegesen elvágva a szélső C-C kötések jellegzetes cikk-cakk mintázatot alkotnak. Az ilyen nanocsöveket cikk-cakk típusúnak hívjuk.

Az  $n = m$  esetben a királis vektor a hatszögek oldalainak egy részével párhuzamos, a királis szög  $\theta = 30^\circ$ . A csövet a tengelyére merőlegesen elvágva a szélső C-C kötések másmilyen jellegzetes mintázatot mutatnak, ennek alapján az ilyen nanocsöveket karosszék típusúnak hívjuk. Könnyen belátható, hogy a királis szög  $30^\circ$  és  $60^\circ$  közé eső tartományába tartozó királis vektorú nanocsövek mindegyike megfelel egy, a  $0^\circ$  és  $30^\circ$  közé eső tartományba eső csőnek azzal a különbséggel, hogy az egyiknél a szomszédos hatszögek sávjai balkezesen, a másikonál jobbkezesen csavarodó spirált alkotnak, vagyis a kiralitásuk ellentétes. A hatszögrács hatfogású szimmetriája miatt a  $60^\circ$  feletti királis szöghöz tartozó

esetek ténylegesen ekvivalensek valamelyik,  $0^\circ$  és  $60^\circ$  közötti esettel. A kétféle kiralitású típust nem szokták megkülönböztetni, ezért általában a grafén síknak csak a  $0^\circ$  és  $30^\circ$  közé eső tartományát tárgyalják. A cikk-cakk és a karosszék típusú csöveknél nincs kétféle kiralitású eset, ezeket akirális csöveknek nevezik, ezzel szemben a többi,  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  közötti királis szöggel jellemzett nanocsövet királisként szokás emlegetni, megkülönböztetésül a két speciális esettől.



**4. ábra** A különböző típusú nanocsövek megjelenítése a grafén síkon.

Az SWNT-k átmérője könnyen felírható a már említett mennyiségek segítségével:

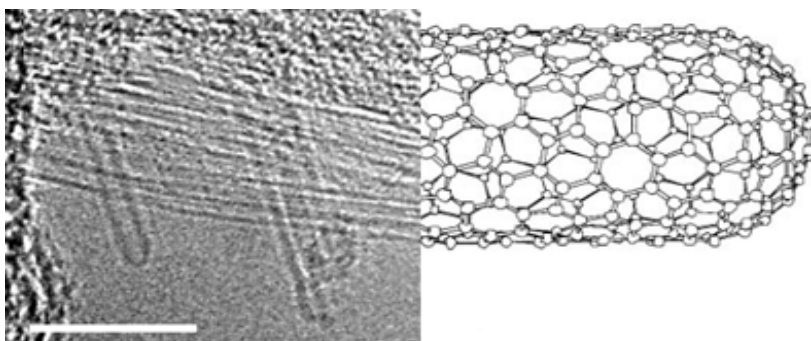
$$d = |C_h| / \pi = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2},$$

ahol  $a_0$  a hexagonális rács rácsállandója, két szomszédos hatszög közepének távolsága. A két legközelebbi szénatom  $a_{CC}$  távolságával ( $a_{CC} = 0,142$  nm) kifejezve:  $a_0 = \sqrt{3} a_{CC}$ .

A többfalú szén nanocsövek (MWCNT) a tapasztalatok szerint az SWCNT-khez hasonló hengeres rétegekből épülnek fel (Iijima 1991), a hengerek közötti távolság  $0,34$  nm, ez valamivel nagyobb érték, mint a grafit rétegei közti távolság. Az MWCNT-k rétegeit alkotó hengerek szerkezeti szempontból ugyanolyan jellegűek, mint az SWCNT-k, csak az átmérőjük nagyobb. Ezek a nagy átmérőjű csövek egyedül, SWCNT-ként nem fordulnak

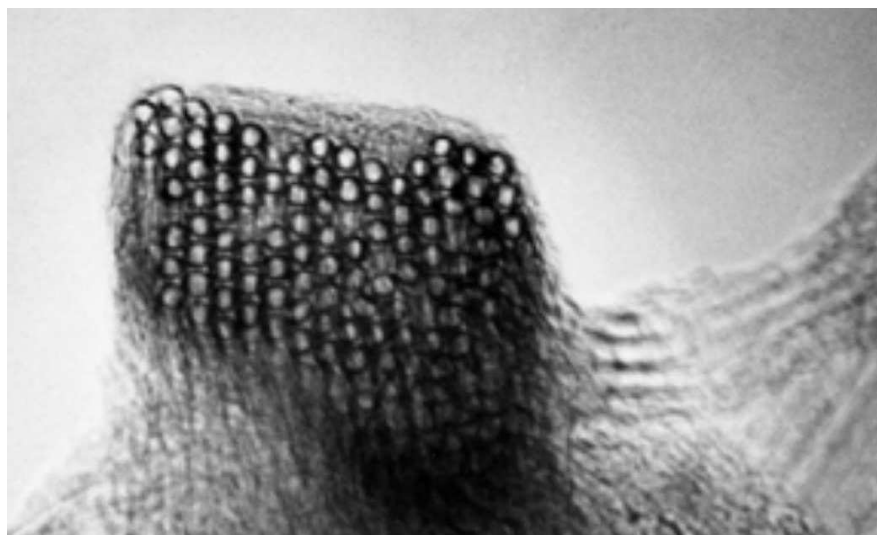
elő, nem stabilak. A szabadon, kényszerfeltételek nélkül növe SWCNT-k átmérője többnyire a 0,7 – 1,6 nm-es tartományba esik. A többfalú nanocsövek tipikus átmérője 10 – 20 nm, de léteznek, sőt, jó szelektivitással előállíthatók kétfalú nanocsövek 2 nm alatti átmérővel, illetve akár 100 nm feletti átmérőjű MWCNT-kkel is lehet találkozni.

A nanocsövek hossza többnyire a mikronos, tízmikronos nagyságrendbe esik, de lehetséges akár centiméteres hosszúságú CNT-ket is előállítani: Wang és társai 18,5 cm feletti hosszúságú SWCNT-k növesztését közölték (Wang et al 2009).



**5. ábra** SWCNT-k TEM képe egy jól kivehető végződéssel és egy végződés fél-fullerén alapú elméleti modellje (Bonard et al 1998)

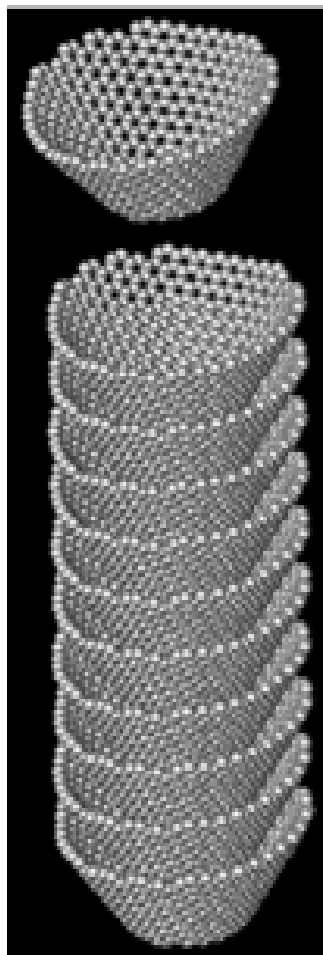
A CNT-k vége többnyire zárt, esetenként egyik végükön katalizátorszemcsét tartalmaznak. Savas tisztítás vagy egyéb kezelések hatására a végek záródása eltűnhet, illetve a csövek darabolódása is nyílt végeket eredményez. A SWCNT-k végződése az elméleti modellek szerint a fullerénnel rokon, öt- és hatszögekből álló félgömbszerű szerkezet, a kísérleti adatok ezt többnyire alátámasztják (lásd 5. ábra).



**6. ábra** SWCNT köteg keresztmetszeti TEM képe (Dai 2002)

A MWCNT-k esetén többféle végződés előfordul, a CVD módszerrel növesztett csövekre leginkább a lekerekített végű kúpos, míg az ívkisüléssel készült csövekre inkább a poliéderez záródás a jellemző.

Az SWCNT-k legtöbb esetben kötegeket alkotnak már a növekedés folyamán, ezekben a kötegekben többnyire 10 – 100 közel egyenlő átmérőjű, de többféle kiralitású cső található. A csövek a kötegekben jelentős hosszban párhuzamosak, és emiatt, bár gyenge van der Waals-kötések kapcsolják őket össze, nem egyszerű feladat a köteges SWCNT-k szeparálása. A kötegekben a hasonló átmérőjű SWCNT-k egydimenziós háromszögrácsot alkotnak (ld. 6. ábra).



**7. ábra** Kúptorony szerkezet modellje

Tágabb értelemben a szén nanocsövek családjába tartozik még néhány további jellegzetes szálszerű, nanométeres átmérőjű és grafitos szénből álló szerkezet is. Ilyenek egyfelől az elágazó nanocsövek, ezek is lehetnek egy- és többfalúak (Scuseria 1992, Chernozatonskii 1992, Gothard et al 2004, Bandaru et al 2005), másfelől a csavarvonal alakú CNT-k (Dunlap 1992, Amelinckx et al 1994, Biró et al 2000). E két szerkezetet elméleti modellek alapján jósolták meg és később fedezték fel őket kísérletileg. Mindkét

esetben a modell nemhatszöges gyűrűk beépülését feltételezi a hatszöges grafitszerkezetbe. Mind az Y-elágazásokat, mind a csavarvonal CNT szerkezeteket a CNT alapú nanoelektronika fontos potenciális építőelemeiként tartották számon korábban.

Gyakran előfordulnak még az ún. „kúptorony” (stacked cones vagy cone stacked), valamint ezen belül a bambuszos szerkezetek (Wang et al 2001, Terrones et al 1999). Ezeket korábban „fishbone” vagy „herringbone” szerkezetnek nevezték a TEM képeken látható, halcsontvázra emlékeztető rajzolat miatt: a grafitos síkok ilyen típusú szerkezetnél egymással párhuzamosak, de a cső (szén nanoszál) hossz tengelyével hegyesszöget zárnak be. Térben szemlélve ezeket a nanoszálakat egymásba rakott csonkakúpok alkotják (lásd 7. ábra). Ha a kúpok csúcsa is megvan, esetleg torzulva, ez a csövek belsejében bezáródásokként jelenik meg, ezért hívják ezeket bambuszos szerkezeteknek. Ilyen szerkezetekben a szénatomok nagy része olyan lokális környezetben van, mint az MWCNT-kben, csak a kúpok alap- és fedőkörénél (vagyis a cső külső és belső felületén) levő szénatomoknak nincs meg a harmadik közvetlen szomszédjuk. Feltételezhető, hogy ezeket a kötéseket hidrogén passziválja.

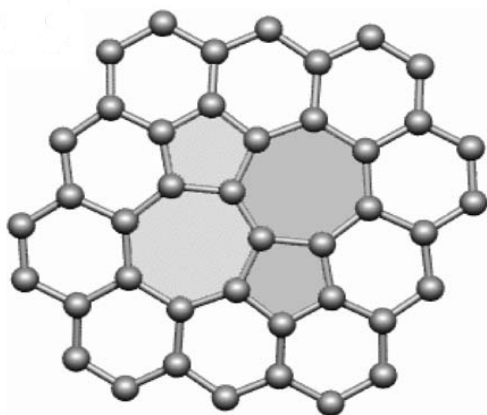
### 2.3.3. A szén nanocsövek mechanikai és elektromos tulajdonságai

A CNT-k tulajdonságait elsősorban az atomi és elektronszerkezetükből kiindulva lehet meghatározni. A továbbiakban itt csak utalunk a lényeges pontokra, a részletes tárgyalás megtalálható pl. Charlier és társai cikkében (Charlier et al 2007). Amint fentebb említettük, a CNT-k elektronszerkezete nagymértékben a grafitéra hasonlít. A grafit elemi egysége az ún. grafén sík, amelyben a hatszöges rácsban elhelyezkedő szénatomok négy vegyértékelektronjából három erős, síkbeli  $\sigma$  kötésben vesz részt, ezek határozzák meg a grafén, és ahhoz hasonlóan a CNT-k mechanikai tulajdonságait. Az elektromos tulajdonságokért viszont a negyedik elektronokból létrejövő delokalizált  $\pi$  elektronfelhő felelős. A grafén elektronszerkezetét szoros kötésű (tight binding) közelítésben P. R. Wallace 1947-es munkája alapján szokták tárgyalni, az ebből a CNT-kre adódó következtetések kvalitatíve jó leírják a jelenségeket. Ebben a közelítésben a  $\sigma$  sávok hatását elhanyagoljuk és csak a  $\pi$  sávokkal számolunk. A grafén kétdimenziós hatszöges rácsának megfelelő első Brillouin-zóna is egy szabályos hatszög lesz. A kötő és lazító  $\pi$  sávok a hatszög csúcspontjaiban érintik egymást, a grafén, mint speciális félfém Fermi-felületét ez a hat pont alkotja.

A grafén diszperziós relációjának fő érdekessége, hogy a csúcspontok közelében az energia az impulzusnak lineáris függvénye. A CNT-k esetében az elektronállapotok a végtelen hosszú hengernek feltételezett geometria miatt a tengely mentén folytonosak, a kerület mentén viszont kvantáltak: egész számú hullámnak kell a kerület mentén elhelyezkedni. Ennek megfelelően a megengedett állapotok a Brillouin-zónában egymással párhuzamos egyeneseket alkotnak. Ha valamelyik egyenes metszi a hatszög valamelyik csúcsát, az azt jelenti, hogy vannak állapotok a Fermi-szinten, tehát a CNT fémes. Ha nem, akkor félvezető CNT-vel van dolgunk. Az  $(n, m)$  indexű nanocső fémes, ha  $n - m = 3 \times k$  (ahol  $k$  egész szám), ellenkező esetben félvezető. Ennek megfelelően a karosszék típusú nanocsövek ( $n = m$ ) mind fémesek, a cikk-cakk típusú csövek ( $m = 0$ ) viszont fémesek vagy félvezetők is lehetnek attól függően, hogy  $n$  osztható-e hárommal. A félvezető CNT-k tiltott sávjának szélessége (gap) meghatározható a nanocső pontos geometriájából, a nanocső átmérőjének reciprokával arányos. Pl.  $d = 1,4$  nm átmérőjű SWCNT-re a gap 0,5 eV körüli érték.

A szén nanocsövek különleges elektronszerkezetükből eredően a hagyományos félvezetőkhez és fémekhez képest számos eltérő, izgalmas és esetenként gyakorlati alkalmazással kecsegtető tulajdonságot mutatnak. Ezek elméleti vizsgálata, értelmezése és kísérleti tanulmányozása hatalmas tudományos érdeklődést váltott ki az elmúlt két évtizedben (Jorio et al 2008). Vezetési és mechanikai tulajdonságaikat tekintve is számos

paraméterük „világcsúcstartó”, így Young-moduluszuk, szakítószilárdságuk, vezetőképességük nemcsak számítások alapján, de kísérletekkel alátámasztva is felülmúlja a korábban legjobbnak talált anyagokét (Dresselhaus 2001). Megjegyzendő azonban, hogy ezek az értékek egyedi CNT-kre vonatkoznak, mikroszkopikus távolságokon mérve. A teljesen vagy részben CNT-kból álló tömbi anyagok tulajdonságai már messze nem olyan jók, mivel számos illesztést, kontaktust, ragasztóanyagot tartalmaznak, melyek a vezetőképességet, mechanikai szilárdságot lerontják. A CNT-k tulajdonságaival kapcsolatos kísérleti és elméleti eredmények eltéréseinek fő forrása a szerkezeti hibák jelenléte. Egy vagy több héjból felépülő nanométeres objektumok esetén már egyetlen hiba hatása is lényeges lehet, szórócentrumként rontja a transzport-tulajdonságokat, illetve gyengíti a mechanikai szilárdságot. A CNT szerkezet leggyakoribb jellemző hibái a beépülő ötszögek, hétszögek, vakanciák, a beépülő idegen atomok, a szerkezethez kötődő funkciós csoportok. Az ötszögek, illetve hétszögek beépülése a görbület lokális megváltozását okozza, emiatt bizonyos CNT-k girbegurbák, ez főleg a CVD módszerrel növesztett CNT-kre jellemző. Jellegzetes összetett hiba az ún. Stone-Wales hiba (Stone & Wales 1986), két ötszög - hétszög pár, a 8. ábrán látható módon. Húzófeszültség hatására a CNT-kben könnyen létrejönnek Stone-Wales hibák, ily módon fontos szerepük van a mechanikai tulajdonságok alakulásában (Orlikowski et al. 2000).



**8. ábra** Stone-Wales hiba képe a grafén rácsban (Charlier et al 2007).

#### 2.3.4. Szén nanocsövek előállítása és tisztítása

A CNT-k képződésének alapja szabad szénatomok vagy –ionok létrejötte, amelyek aztán bizonyos körülmények között CNT-k formájában kondenzálódnak. Az előállítási módszerek két fő csoportban sorolhatók, a fizikai vagy magas hőmérsékletű, illetve a kémiai, alacsony hőmérsékletű módszerek csoportjába.

A CNT-eket, mint korábban írtuk, grafit elektródák között létrehozott ívkisülés kormában fedezték fel. Máig is az egyik fő előállítási módszer családot az ívkisülési módszer változatai jelentik. Ez a módszer a magas hőmérsékletű módszerek közé tartozik, az elektromos ívkisülésben a szén elpárolog, majd a reakciótér hidegebb részein kondenzálódik. Tiszta grafit elektródák használatakor ezzel a módszerrel többfalú CNT-k keletkeznek. Egyfalú CNT-k előállításához átmenetifém katalizátorokat kell a rendszerbe juttatni, ennek érdekében a grafit anód közepébe hosszanti lyukat fúrnak, ebbe helyeznek fémport, pl. nikkel és ittrium keverékét (Journet et al. 1997). Hasonlóan magas hőmérsékletű módszerek még, amikor a szenet lézerimpulzusokkal vagy indukciós fűtéssel párologtatják el. A lézeres elpárologtatásos módszernél szintén fém katalizátor jelenlétére van szükség az egyfalú CNT-k előállításához, a target grafitporba kis mennyiségű átmeneti fémet, fémeket kevernek. A magas hőmérsékletű módszerek közös jellemzője, hogy alkalmasak jó minőségű, kevés hibát tartalmazó CNT-k előállítására. A lézeres módszerrel állíthatók elő legtisztábban a CNT-k, sem a fémtartalom, sem az amorf szén jelenléte nem számottevő. Megjegyzendő azonban, hogy ez a legköltségesebb a gyakorlatban is számottevő eljárások közül.

Az alacsony hőmérsékletű módszerek közül elsősorban a katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztásos (Chemical Vapour Deposition – CVD, illetve catalytic CVD – CCVD) eljárás többféle változata fontos, de elektrokémiai reakciók során is képződnek CNT-k (Matveev et al 2001). A CCVD módszerek esetén a szénforrás általában valamilyen légnemű vagy folyékony halmazállapotú szénvegyület. Ez a vegyület a tipikusan 500 – 1100 °C közötti hőmérsékletű reakciótérben, átáramló gázban, katalizátor jelenlétében elbomlik, a szén az átmenetifém katalizátorszemcsékbe beoldódik, a szemcse szénnel telítődik, majd a szén CNT-k formájában kiválik. Az alkalmazott gáz általában valamilyen semleges vivőgáz (pl. argon vagy nitrogén) és a szénforrás keveréke, esetenként alkalmaznak hidrogént is. A szénforrás leggyakrabban acetilén, etilén, metán, benzol, vagy szén-monoxid. A hatékonyan alkalmazható katalizátorok a vas, kobalt, nikkel, ezek egymással vagy más fémekkel (pl. molibdén) alkotott ötvözetek. Hasonló CCVD eljárásokat korábban a szén nanoszálak előállítására alkalmaztak, de a paraméterek módosításával a CNT-k felfedezése után nem sokkal CNT növesztésre alkalmas változatokat is sikerült

kidolgozni. A CNT előállítási módszerek közül egyértelműen a CCVD alapú módszerek fajlagos költsége a legkisebb, megjegyzendő ugyanakkor, hogy a CCVD nanocsövek minősége nem éri el a magas hőmérsékletű módszerekkel növeszthető nanocsöveket, lényegesen több szerkezeti hibát tartalmaznak.

A CCVD eljárások két csoportba sorolhatók, attól függően, hogy a katalizátort előre elkészítik, vagy a reakcióterben keletkezik a reakció közben bejuttatott fémtartalmú vegyületből. Az első esetben a katalizátorszemcséket első lépésben valamilyen hordozóra viszik fel, mely gyakran nagy fajlagos felületű, por állagú vagy porózus, majd a hordozós katalizátort helyezik, juttatják a reakcióterbe. A leggyakrabban alkalmazott hordozók anyaga  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zeolitok, illetve  $\text{MgO}$ . A második csoportnál a katalizátorszemcsék a reakció során a reakcióterben keletkeznek, ezeket nevezik lebegő katalizátoros, angolul floating catalyst módszereknek. Ehhez a megfelelő fém valamilyen vegyületét a forró kemencébe kell juttatni a szénforrással együtt, az ott elbomlik, a fématomok nanoszemcsékké kondenzálódnak a belső felületeken és katalizálják a CNT képződést. Például egy előtét-kemencében ferrocént ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) szublimáltatnak, a ferrocén gőze az aktív gázkeverékkel jut be a fő kemencébe (Cheng et al 1998). Egy másik megoldás, mikor a gázt átbuborékoltatják folyékony vas-pentakarbonilon ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) (Nikolaev et al 1999), illetve a gázáramba beleporlasztják ferrocén (Kamalakaran et al 2000) vagy más fémorganikus vegyület oldatát. A CNT-k nagy tömegű előállítására főként a hordozós katalizátoros első csoport módszerei terjedtek el, annak ellenére, hogy a folytonos üzemű, magas hőmérsékleten üzemelő gyártóberendezésekbe nem egyszerű bejuttatni a por állagú katalizátort, illetve onnan kinyerni a katalizátor és a képződött CNT-k keverékét. Ezen módszerek nagy előnye, hogy függetlenül lehet optimalizálni a katalizátor előállítását és a növesztési reakciót. Az ipari CNT növesztési folyamatok esetén nyilvánvalóan lényeges szempont a folyamat kihozatala, vagyis egyrészt, hogy a bevitt szénmennyiség minél nagyobb részben CNT-vé alakuljon át, másrészt, hogy a felhasznált katalizátor mennyiségéhez viszonyítva minél több CNT keletkezzen. Egy másik optimalizációs szempont a típus és átmérő szerinti szelektivitás. Ez utóbbit a megfigyelések szerint a katalizátorszemcsék méretével is lehet szabályozni, a különálló katalizátorszemcsék mérete közvetlenül befolyásolja a növekedő nanocsövek átmérőjét (Satishkumar et al 1998). A MWCNT-k és az SWCNT-k növesztési körülményei eltérőek, a többfalúak optimális növesztési hőmérséklete az 550 – 750 °C tartományba, az egyfalúaké a 850 – 1000 °C tartományba esik jellemzően.

A lebegő katalizátoros módszerek esetén előny egyrészt, hogy a katalizátor folyamatosan bejuttatható a reakcióterbe, másrészt, hogy nincs külön katalizátorhordozó, amelytől a növesztés után meg kéne szabadulni, e módszereket mégis egy harmadik

körülmény miatt alkalmazzák szélesebb körben, amiatt, hogy sokkal egyszerűbben lehet a segítségükkel adott felületre CNT-ket növesztetni. Felületeket bevonni CNT-kkel lehetséges hordozós katalizátoros módszerekkel is, de ilyenkor az adott felületre fel kell vinni megfelelő formában a katalizátort. Ren és társai (Ren et al 1998) üveg felületre növesztettek erdőszerűen rendezett, a felületre merőleges CNT-kból álló bevonatot, az üvegre a növesztés előtt vékony nikkel réteget vittek fel rf magnetronos porlasztással. Hasonló, rendezett CNT bevonat növekedése számos esetben tapasztalható különböző CCVD típusú kísérletekben, megfelelő körülmények között.

A CNT-k katalitikus növekedési mechanizmusának részletesebb leírása máig nem tekinthető lezárt kérdésnek (lásd pl. T9, ill. Kumar & Ando 2010). A tapasztalatok szerint a növekedés folyamata, hatékonysága, az optimális hőmérséklet, gázösszetétel, illetve a keletkező CNT-k tulajdonságai függenek a szénforrásként alkalmazott vegyülettől, a katalizátor fém vagy fémötvözet fajtájától, összetételétől, szemcseméretétől, de ezeken felül a katalizátor-hordozó anyagától és tulajdonságaitól is. Általános elméletet, amely a szerteágazó, a keletkezett termékek elemzésén felül in situ TEM vizsgálatokból is származó kísérleti tapasztalatokat egységes keretben magyarázná, máig nem sikerült kidolgozni. Konszenzus van abban (Baker et al 1997 nyomán), hogy a szén prekursor a forró katalizátorszemcse felületén elbomlik, a szén komponens a szemcsébe beoldódik. Mikor a szemcsében a szénkoncentráció eléri az oldhatóság határát, a szén elkezd precipitálódni és CNT-k formájában kikristályosodni. A szénhidrogének bomlása exoterm folyamat, míg a szén kristályosodása endoterm, ezáltal a fémszemcsének az a része, ahol a szén beoldódik, folyamatosan melegebb lesz, mint az a része, ahol precipitálódik – ez adja a folyamat termodinamikai hajtóerejét. A növekedési folyamat folyamatosan zajlik addig, amíg a prekursor molekulák elérik a fémszemcse felületét. Ha a hordozó és a katalizátor közötti kölcsönhatás erős, a katalizátorszemcse rögzítve marad a hordozóhoz, a CNT a szemcse túlsó oldalán nő ki belőle és csúcsa folyamatosan távolodik a hordozótól, a növekedés hordozó közelében folyik – ez a tő-növekedés (angolul base growth). Ha gyenge a hordozó-katalizátor kölcsönhatás, a növekvő CNT képes elszakítani a szemcsét a hordozótól és folyamatosan egyre messzebb tolja a növekedési zónát a fémszemcsével együtt az eredeti helyéről – ezt nevezik csúcs-növekedésnek (angolul tip growth). A kétfajta növekedési modellben közös, hogy a katalizátorszemcse más-más részein történik a szén beoldódása és kiválása. A szénatomoknak el kell tehát jutniuk egyik helyről a másikra. A különböző növekedési modellek között nincs egyetértés, hogy a katalizátorszemcse a növekedés közben szilárd vagy folyékony halmazállapotú-e, illetve, ezzel összefüggésben, hogy térfogati vagy felületi diffúzióval történik-e a szén áthaladása. Emellett az sem egyértelmű, hogy tiszta fém vagy karbid fázis van-e jelen a folyamat közben. Mindezen vitatott

lehetőségek mindegyikéhez vannak azt alátámasztó kísérleti megfigyelések. Ezen ellentmondások feloldhatók, ha feltételezzük, hogy bizonyos körülmények közt az egyik, más körülmények közt az azzal ellentétes másik állítás a helyes, a CNT-növekedési folyamatban nem minden körülmény általánosítható. Másrészt viszont sem a keletkezett termékek utólagos vizsgálata, sem a speciális, többnyire viszonylag alacsony hőmérsékleten végrehajtott in situ TEM vizsgálatok nem tekinthetők teljesen mérvadónak azzal kapcsolatban, hogy mi is zajlik le más körülmények között egy más reaktorban. A kérdéskör egyik legutóbbi összefoglalását Kumar és Ando adták fentebb említett, 2010-es cikkükben.

Növesztés után a CNT-ket meg kell tisztítani a nem kívánt szennyeződésektől. Ez CCVD módszer esetén a katalizátor, annak hordozója és a reakcióban esetleg keletkezett amorf szén. Amorf szén a lézeres és íves módszernél is megjelenhet, az íves módszernél emellett nem ritkák grafitos nanorészecskék és az elektródákból származó grafit szemcsék. Minden fajta SWCNT növesztési módszernél alkalmaznak katalizátorokat, emellett előfordulhatnak MWCNT-k is kis mennyiségben. A nemkívánatos szennyezőket tehát alapvetően két, szénelapú és a nem szénelapú csoportba sorolhatjuk, eltávolításuk más-más módon történhet.

A legjobb kihozatalú CCVD eljárásokban alkalmazott szilícium-dioxid és alumínium-oxid katalizátor-hordozók oldásához erősen oxidáló savas vagy erős lúgos kezelés szükséges, pl. kénsav és salétromsav keveréke vagy folyosav, salétromsav keveréke. A magnézium-oxid katalizátor-hordozó alkalmazásának egyik előnye, hogy azt kíméletesebb módon, sósavas kezeléssel el lehet távolítani. Ezek az oxidatív kezelések a fém katalizátorszemcsék eltávolítására is alkalmasak, a szénburokba zárt fémszemcséket kivéve. A katalizátorszemcsék egy részét grafitos szén burok vonja be a növesztési reakció során, illetve a CNT-k belsejében is feltűnnek esetenként fémszemcsék, fémszálak. Ha ez a burok kellően zárt, a szénnel burkolt fémszemcsék eltávolítása a mintából nehezen kivitelezhető tökéletesen nagyobb CNT veszteség nélkül (Biró et al 2002). A szén anyagú szennyeződések eltávolítása más jellegű, esetenként szintén nem könnyen megoldható probléma. Egyrészt egyszerűbb megszabadulni a szén szennyeződésektől, mivel levegőn történő hőkezeléssel oxidálhatók és gáz formában eltávoznak. Másrészt nehezebb szelektív, az előállított CNT-ket nem vagy minél kevésbé károsító tisztító eljárást találni, hiszen kémiaiilag ugyanabból az anyagból állnak. Oxidatív kémiai eljárással azok a szennyeződések távolíthatók el, amelyek a CNT-inknél reakcióképesebbek, alacsonyabb hőmérsékleten vagy nedves kémiai módszerek esetén gyorsabban oxidálódnak. Ehhez tudnunk kell, hogy a mintánkban jelen lévő szén alapú szerkezetek mennyire reakcióképesek. A tapasztalatok szerint leginkább reakcióképes az amorf szén, ettől óvatos

levegős hőkezeléssel könnyedén megszabadulhatunk. Ez után következnek az SWCNT-k, ezen belül is a kis átmérőjűek gyorsabban oxidálódnak a nagyobb átmérőjűeknél, majd a kisméretű többfalú szén nanoszemcsék, az MWCNT-k és sajnos legkevésbé könnyen oxidálhatók a nagyobb grafit szemcsék (Duresberg et al 1999). A CNT-k alapvetően a végeknél, szerkezeti hibáknál kezdenek oxidálódni, általánosságban ott, ahol az  $sp^2$  kötésszerkezet sérül vagy meg van feszítve (Lordi et al 1999). Oxidáló kezeléssel tehát el lehet például érni, hogy a CNT-k végeit eltávolítsuk, vagyis „kinyissuk” a nanocsöveket, ha erre van szükség.

Ahol a kémiai eljárások nem alkalmazhatók, lehetőség van fizikai módszerekkel történő elválasztásra. Esetenként elegendő egy oldószeres szuszpenzióban történő ülepítés, pl. nagyobb grafit szemcsék eltávolítására, vagy hatékonyabb, ha centrifugálást alkalmazunk, de bizonyos esetekben nem lehet megkerülni a felületaktív anyagok alkalmazását. Felületaktív anyag alkalmazásával történő centrifugálással hatékonyan elválaszthatók pl. az íves növesztés során nagy arányban képződő többfalú szén nanorészecskék (ún. nanohagymák) is az MWCNT-ktől, de dolgoztak ki – igen költséges – módszert egyfalú CNT-k kiralítás szerinti szeparálására is (Arnold et al 2006) ultracentrifugálás és felületaktív anyagok segítségével. Sajnos a felületaktív anyagok alkalmazása újabb problémákat is felvet, nevezetesen a tisztítási, szeparálási lépés után a felületaktív anyag eltávolítása okoz új gondot.

### 2.3.5. Szén nanocsövek alkalmazásai

A CNT-k különleges tulajdonságaira épülő potenciális gyakorlati alkalmazások mindvégig komoly motivációs hajtóerőt jelentettek a CNT kutatások eltelt bő húsz éve folyamán. Időközben persze sok tapasztalat felhalmozódott, kiderültek nem várt nehézségek, illetve a gazdaságossági szempontok figyelembe vétele is lehetővé vált a nagyobb léptékű fejlesztési próbálkozások kapcsán. Ennek folytán bizonyos, korábban nagyon ígéretesnek tűnő alkalmazásokról kiderült, hogy nem érdemes velük tovább foglalkozni, más alkalmazások megvalósultak és valamilyen mértékben elterjedtek, de sok ötlet sorsa még most sem dőlt el.

Ami nyilvánvalóvá vált, az az, hogy a CNT alapú nanoelektronikai eszközök, bár nagyon jó paraméterekkel rendelkeznek, egyelőre nem kerülnek ipari alkalmazásra, mert nagyobb léptékű előállításuk nem oldható meg gazdaságosan. Ennek fő okai, hogy a különböző típusú, kiralítású CNT-k nem állíthatók elő szelektíven, könnyen nem szeparálhatók, illetve nem könnyű őket adott helyeken, pl. egy mikrochip megfelelő

pozícióin elhelyezni. Komolyan számolnak velük azonban a mikroelektronikában, mint összeköttetések, a most használt réz felváltására, lévén, hogy nagyobb hő- és elektromos áramsűrűséget elviselnek és a méretcsökkentéssel az ellenállásuk nem nő olyan gyorsan, mint a rézé egy bizonyos méret alatt a felületi hatások miatt. Jóval előrébb tartanak viszont a téremissziós CNT elektronforrások. Ezeknél az a működés alapja, hogy a csúcshatás következtében a nagyon kis görbületi sugarú CNT-k már viszonylag kis feszültség hatására is elektronokat képesek kibocsátani. Ezek alkalmazhatóságát sík képernyőkben már 1999-ben bemutatták prototípus szinten (Choi et al 1999), azóta is folynak fejlesztések a területen, de kereskedelmi forgalomba nem kerültek ilyen termékek - a konkurens technológiák valószínűleg egyelőre olcsóbbak. Egyedülállóak viszont a CNT elektronemitterrel működő mikrofókuszos, nagy fényességű, ultrakönnyű és ezért akár űrbeli alkalmazásokhoz is alkalmas röntgenforrások (Yue et al 2002).

Egyedi CNT-k alkalmazására példa az egyik legelső piaci forgalomba került ilyen eszköz, amely, bár nem széles körű felhasználásra alkalmas, hanem egy igen speciális területen tölti be kiválóan a funkcióját, a CNT végű AFM tű (Choi et al 2000), 2 nm alatti görbületi sugarával és kiváló kopásállóságával.

Piaci termékeket is felmutathat már a CNT alapú polimer kompozitok területe: ezeknél az anyagoknál a hagyományos kompozitokhoz képest a mechanikai, rugalmas tulajdonságok néhányszor tíz százalékkal jobbak. Sok esetben a CNT-ket más, a CNT-k átmérőjénél több nagyságrenddel vastagabb hagyományos erősítőszálakkal, pl. mikronos átmérőjű szénszállal vagy üvegszállal kombinálják. A mechanikai tulajdonságok javulása nem áll arányban a többszörös költségnövekedéssel, ezt egyelőre még csak olyan alkalmazásoknál lehet elfogadtatni, ahol a vásárló bármilyen áron a legjobbat akarja. Így főleg különleges minőségű sporteszközöket tudnak piacra vinni CNT szálerősítésű kompozitok felhasználásával, például nanocsöves hokiütő, kerékpár, íj, szörfdeszka is létezik és kapható. Ezzel együtt, komoly energiákat fektettek és fektetnek jelenleg is ennek a területnek a fejlesztésébe és számos kifejlesztett termék „áll a polcon”, várva, hogy a CNT-k ára arra a szintre csökkenjen, ahol ezek az alkalmazások gazdaságossá válnak. Megemlítendő például a szélturbinák lapátja, ahol a remények szerint a CNT-k a közeljövőben alkalmazásra kerülhetnek, de emellett különféle autóiipari alkatrészekkel, pl. karosszériaelemekkel is kiterjedt kísérletek folynak. Még előrébb tart bizonyos többfunkciós kompozit alkalmazások területe, ahol a CNT-k mechanikai erősítő hatása és jó hő-, illetve elektromos vezetése kap szerepet. Már viszonylag gyenge vezetőképesség is alkalmassá teszi ezeket az anyagokat elektromágneses árnyékolásra, illetve az ilyen felületek sokkal hatékonyabban festhetők, színezhetők elektrosztatikus módszerrel.

Egy másik, a kompozitok közé tartozó, de sok szempontból eltérő anyagcsalád a különféle akkumulátor, szuperkapacitás, üzemanyagcella elektródák területe, ahol a CNT-k hatalmas fajlagos felületének és jó vezetőképességének köszönhetően igen intenzív, változatos fejlesztési tevékenység folyik nemcsak ömlesztett, de rendezett mátrixban növesztett CNT-k alkalmazásával is. Itt említhetjük meg a csúszó kontaktus („szénkefe”) fejlesztéseket is.

A CNT kutatások kezdeti éveiben a legfontosabb potenciális alkalmazások közt sorolták fel a hidrogéntárolást is, bizonyos korai kísérletek alapján. Talán a hatékony energiatárolás iránti sürgető igény következtében, de ez sokáig komoly lehetőségként élt a köztudatban még azután is, miután az alaposabb kísérletek cáfolták a kezdeti, 50 súly% feletti reverzibilis abszorpciós kapacitásról szóló híreket. A jelenlegi adatok alapján (Liu et al 2010) valamivel 2 súly% alatti hidrogénabszorpciós értékek a reálisak. Ez nem számít kiemelkedőnek még a szén alapú anyagokkal (aktivált szén, nanométeresre őrölt grafit) való összehasonlításban sem.

További, jelenleg is ígéretesnek tűnő fejlesztési területek a teljesség igénye nélkül: CNT alapú tinták, nanoszűrők és membránok, különféle szenzorok, illetve számos biológiai alkalmazási próbálkozás.

A CNT-k alkalmazásának további elterjedése, legalábbis a nagy léptékű alkalmazások tekintetében egyértelműen a CNT-k árának függvénye. Tudni lehet, hogy több cég is kiépített évi több tíz tonnás gyártókapacitást, illetve akár egy nagyságrenddel nagyobb kapacitások gyors felállítása is lehetséges lenne. Jelenleg azonban a létező kapacitások is még nagyjából kihasználatlanok, a CNT felhasználás jelentős részben fejlesztési és nem gyártási tevékenységhez kapcsolódik. Az ár akkor csökkenhetne jelentősen, ha jelentősen nőne a kereslet legalább egy területen. Ez más területeken is növekvő kereslethez és így további árcsökkenéshez vezetne. Egyelőre azonban erre az áttörésre várni kell.

### 3. Transzmissziós elektronmikroszkópia és más mikroszkópos módszerek a nanoszerkezetek vizsgálatában

#### 3.1. Bevezetés

A nanoszerkezetek kutatásának nélkülözhetetlen eszközei azok a mikroszkópos módszerek, amelyek lehetővé teszik az egyedi nanoszerkezetek morfológiájának közvetlen megfigyelését. Mint ismeretes, az optikai mikroszkópia alkalmazhatóságának elvi korlátját jelenti, hogy a látható fény hullámhosszánál lényegesen kisebb távolságra lévő objektumok nem különíthetők el a diffrakciós hatások miatt. Emiatt elvben 200 nm, a gyakorlatban inkább 1  $\mu\text{m}$  vagy afeletti felbontással számolhatunk. A kisebb méretű objektumok vizsgálata iránti igényt legkönnyebben elektronsugarak segítségével lehetett kielégíteni, ez vezetett az elektronmikroszkópos módszerek kifejlesztéséhez és azóta is tartó fejlődéséhez a múlt század 30-as éveitől kezdődően. (Megjegyzendő, hogy Louis de Broglie 1924-ben vetette fel az elektron hullámtermészetének gondolatát (Broglie 1928)!) Az elektronmikroszkópia kifejlesztését azette lehetővé, hogy vákuumban létre lehet hozni, nagyfeszültséggel gyorsítani, illetve mágneses tér segítségével fókuszálni stabil elektronsugarat. Az adott energiára gyorsított elektronsugár lényegében monokromatikus, így a megfelelő görbületű hengerszimmetrikus elektromágneses tér lencseként viselkedve fókuszálhatja azt. A néhányszor tíz, száz keV-os elektronsugár hullámhossza a  $10^{-12}$  m-es nagyságrendbe esik, ez tehát nem korlátozza a felbontás olyan szintig történő javítását, hogy akár egyedi atomokat is elkülöníthessünk – a mai legmodernebb aberrációkorrigált transzmissziós elektronmikroszkópokkal ez már lehetséges.

A jelen dolgozatban ismertetett eredmények elérésének elsődleges kísérleti módszere a transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) volt, ezért feltétlenül ide kívánczik egy ismertetés a módszerről. A TEM hosszú évtizedek óta rutinszerű, hatékony vizsgálati eszköz a nanoszerkezetek kutatásában, széleskörű, alapos irodalmi háttérrel. Emiatt, valamint hely hiányában csak egy vázlatos áttekintést adok a módszerről, kiegészítve a saját kutatásaimhoz kapcsolódó megjegyzésekkel. Részletesebb leírás számos könyvben található, ezek közül két olyat emelnék ki, amelyekre gyakran támaszkodtam: (Radnóczi 1994, Fultz & Howe 2001). Az ezekből származó ismeretekhez a továbbiakban nem adok meg külön hivatkozást.

### 3.2. A TEM felépítése

A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) lényegét tekintve hasonlít a transzmissziós optikai mikroszkóphoz: a mintára bocsátott minél nagyobb átmérőjű, lehetőleg egyenletes intenzitású leképező sugár áthalad a mintán, egy része elnyelődik vagy szóródik, az eredeti irányban továbbhaladó sugár így a keresztmetszetében helyfüggő információt hordoz a mintáról. Megfelelő fókuszálórendszeren áthaladva a sugár a mintáról egy nagyított képet hozhat létre, ezt a képet meg tudjuk jeleníteni, rögzíteni és vizsgálni. A minta leképezése egyszerre történik, az emberi szem működéséhez hasonlóan.

A TEM készülékek három fő funkcionális részből állnak, a megvilágítórendszerből, objektívlencséből és vetítőrendszerből. A megvilágítórendszer része az elektronforrás vagy elektronágyú, ez egy több elektródából álló rendszer. Általában egy volframhuzalból vagy  $\text{LaB}_6$ -ból készült csúcs a katód, ebből termikus vagy téremissziós hatásra lépnek ki az elektronok. A további elektródák (Wehnelt-henger és anód) tere fókuszálja és gyorsítja az elektronsugarat. A megvilágítórendszer további része a kondenzorrendszer, ez állít elő a minta megvilágítására nagy fényerejű, koherens és axiális sugarat. Többnyire két egymás utáni lencséből és blendékből áll, de a modern, legnagyobb felbontású készülékeknél már bonyolultabb megoldások léteznek, a kondenzor- és objektívlencse részben átfednek funkciójukat tekintve. A következő, a mikroszkóp feloldóképessége szempontjából legkritikusabb komponens az objektívlencse, ez állítja elő a mintáról az első nagyított képet. A további lencsék, a vetítőrendszer, ezt a képet nagyítják tovább. A vetítőrendszer általában további három lencséből és blendékből áll. A vetítőrendszer paramétereinek változtatásával tudjuk a kép nagyítását változtatni, valamint átváltani a mikroszkópos és diffrakciós üzemmód között.

A TEM felbontását első közelítésben a mágneses lencsék minősége határozza meg, vagyis, hogy milyen mértékben terhelik a lencse leképezését hibák. A mágneses lencsék jóval kevésbé tökéletesek, mint az optikai lencsék, hiszen a mágneses teret csak közvetetten, az azt létrehozó elektromágnes kialakításával tudjuk formálni. Három fő leképezési hibát érdemes említeni. A szférikus aberráció, vagy gömbi hiba akkor lép fel, ha a lencsét nem egy fókusz távolság jellemzi, a széle közelében és a közepe táján áthaladó sugarak máshova fókuszálódnak, a fókuszpont megnyúlik. Egy pontszerű tárgy képe egy korong lesz. A mikroszkóp felbontóképessége szempontjából elsősorban az objektívlencse szférikus aberrációja kritikus, az objektívlencse jobb minősége, pontosabb kidolgozottsága különbözteti meg a jobb felbontású készülékeket a gyengébbektől.

Egy másik lényeges lencsehiba, az asztigmatizmus a lencsék mágneses tere aszimmetriájának következménye. Ha a lencse tere nem hengerszimmetrikus, a

hengersizimetrikusnak elképzelt párhuzamos nyaláb különböző keresztmetszeti pozícióiban eltérő lesz a fókusz távolság. Az asztigmatizmus kompenzálható ún. sztigmátor beépítésével, ez egy forgatható aszimmetrikus mágneses teret létrehozó elektromágnes. Ezt addig forgatjuk, amíg az aszimmetriát kiküszöböli. Sztigmátort többnyire a kondenzorrendszerbe és az objektívlencsébe is beépítenek.

A harmadik lényeges lencsehiba az ún. kromatikus aberráció, oka a fókusz távolság hullámhosszfüggése. Jól stabilizált gyorsító feszültség esetén a forrásból kilépő elektronok energiaszórása általában elég kicsi, de vastag minta esetén a mintában bekövetkező rugalmatlan szóródás szélesíti a sugár energiaszórását és a kromatikus hiba lényegessé válhat.

A legutóbbi években jelentek meg az ún. aberrációkorrigált TEM-ek, lásd pl.: (Hawkes 2009). Elvük már a '40-es évek óta ismert volt (Scherzer 1947), a gyakorlatban azonban csak a '90-es évekre sikerült megvalósítani ilyeneket és az utóbbi kb. 10 évben lettek a kereskedelemben is hozzáférhetők. Az elv egyszerű, alkalmazzunk egy korrigáló teret, amelynek ellentétes előjelű szférikus aberrációja van. Ilyen tér megvalósítása érdekes módon nem hengersizimetrikus, hanem kvadrupól és oktapól terek kombinációjával, illetve egy másik megoldás esetén hexapól mágneses térrel sikerült. Ilyen módon szubangströmös felbontást lehet elérni a korrekció folytán egy pontba fókuszálható sugarú készülékekkel, a legjobb teljesítményt nem is a hagyományos TEM-ek, hanem pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópok (STEM, lásd később) adják. A korábbi, hagyományos készülékekkel 300 – 400 kV-os gyorsítófeszültség esetén volt optimális a felbontás, az aberrációkorrigált TEM-ek már akár 60 – 80 kV-on is képesek a legjobb hagyományos készülékeknél lényegesen jobb felbontásra. Ez nagyon lényeges előrelépés a könnyű elemekből felépülő, sugárérzékenyebb minták, például a szén nanoszerkezetek vizsgálata szempontjából.

A jó felbontású TEM képek készítéséhez lényeges, hogy a minta és a mintatartó stabil legyen, a leképezett mintarész ne mozduljon el észrevehetően a kép készítésének időtartama alatt. A mintatartó általában lehetővé teszi a minta mozgását az elektronsugárra merőleges síkban, hogy lehetőleg a szokásosan 3 mm átmérőjű minta majdnem egésze vizsgálható legyen. Hasznos, ha a minta dönthető egy vagy két, az elektronsugár irányára merőleges tengely körül úgy, hogy döntés közben a vizsgált rész nem mozdul ki az eredeti pozíciójából. A mintatartót és a mikroszkóp mintakamráját úgy szokták kialakítani, hogy lehetőség legyen viszonylag gyors mintacserére: ehhez egy külön levákuumozható zsilipkamrába kerül először a minta, majd innen jut be az oszlop tengelyébe. Kétféle szokásos mintatartó-elrendezés van, az oldalsó behelyezésűnél egy rúdra van ráépítve a goniométer, ezt a rudat helyezzük be oldalról úgy, hogy a minta a mikroszkóp tengelyébe

kerül, a rúd másik vége pedig kívül van, ennél fogva mozgatjuk a mintatartót. A másik változatnál egy alul-felül nyitott kapszulaszerű mintatartóba kerül a minta, ezt juttatjuk be aztán az oszlop középvonalába, ahol felülről kúposan illeszkedik egy fészekbe. Ez utóbbi, a felső behelyezésű mintatartó a stabilabb, a nagyfelbontású készülékeknél célszerűbb ilyen alkalmazni, viszont hátránya, hogy általában kisebb szögtartományban dönthető a minta. Bizonyos vizsgálatokhoz, pl. hibaanalízis, diffrakciós kontraszt-analízis, szükséges a nagyobb szögű döntés lehetősége, ilyen vizsgálatok oldalsó behelyezésű mintatartós mikroszkópot igényelnek.

A mikroszkóp képe általában egy (pl. cinkszulfid bevonatú) ernyőre vetül, ahol az elektronok hatására fotonok keletkeznek és így a kép közvetlenül megfigyelhető egy üveglapon keresztül. Az ernyőt felhajtva kerül a sugár a képrögzítő eszközre, ez hagyományosan speciális elektronmikorszkópos fotolemez volt, később offline, optikailag kiolvasható elektronérzékeny ún. „imaging plate”-ek is megjelentek. Az utóbbi években egyre inkább hozzáférhetőek a jó felbontású valósidejű elektronikus képrögzítő rendszerek, pl. CCD, CMOS alapú kamerák. Ezeknél nincs szükség külön analóg ernyőre, a kép digitális monitoron látható, illetve közvetlenül fájlba elmenthető. A ma kapható új mikroszkópokat szinte kizárólag elektronikus kamerákkal szerelik fel.

Az elektronok és az anyag kölcsönhatása viszonylag erős, emiatt csak korlátozott vastagságú minták vizsgálhatók, túl vastag mintákon nem jut át megfelelő intenzitású elektronsugár. Egy átlagos, 200 kV-os gyorsítófeszültség esetén könnyű elemekből álló minta maximális vastagsága 100 nm körüli, nehezebb elemeknél 50 nm a jellemző felső korlát. Ennek megfelelően a vizsgálandó szerkezetből megfelelően vékony mintát kell előállítani. A minta jellegétől, anyagától függően többféle mintapreparálási eljárás használatos. Legegyszerűbb eset általában a különálló nanoszerkezetek mintapreparálása, ezeket többnyire vékony (pl. szén) hártával borított kis fém rostélyra tudjuk felvinni, pl. szuszpenziójukat rácsöppentve és beszárítva. Tömbi, de lágyabb anyagok esetén használható az ultramikrotommal történő szeletelés: ekkor a speciális berendezéssel, gyémánt élű késsel egyenletes, 50 – 100 nm vastag szeleteket vágunk a mintából, ezek egy vízfürdő felszínére érkeznek és innen lehet őket csipesszel fogott fémrostéllyal „lehalászni”. A biológiai mintákat is általában így lehet vizsgálni, első lépésben polimerbe ágyazzák azokat, majd mikrotommal szeletelik. Tömbi fém minták vékonyítása rutinszerűen kémiai, elektrokémiai módszerrel történik. Vékonysrétegeknél (ha a réteg önmaga elég vékony) működő eljárás, hogy a hordozót megfelelő oldószerrel feloldjuk és a réteget az oldószer felszínéről rostéllyal leemeljük. Ha lehetséges, célszerű a réteget vízben jól oldódó hordozón, pl. kősző kristályon létrehozni. Még egyszerűbb, ha lehetséges nagyon vékony, elektronokkal átvilágítható hordozóra növeszteni. Kristályos anyagoknál a töréssel,

hasítással is létrehozhatunk használható mintákat, a töretek élei közt gyakran lehet elég vékonyat találni. Minták felületi morfológiájának vizsgálatára alkalmas mintakészítési eljárás, ha lenyomatot (replikát) készítünk a felületről. Legegyszerűbb változatban ferde szögben kb. 50 nm vastag szén és platina réteget párologtatunk a mintára, majd a mintát kioldjuk és a folyadék felszínéről rostéllyal leemeljük a replikát. Ha a minta nem oldható, próbálhatjuk a replika réteget oldható ragasztóval letépni, illetve két lépésben, a felületről ragasztóval készített lenyomatra párologtatjuk a szén+Pt réteget. A platina kontrasztanyagként szolgál, a ferde szögű párologtatás segítségével emeljük ki az egyenetlenségeket.

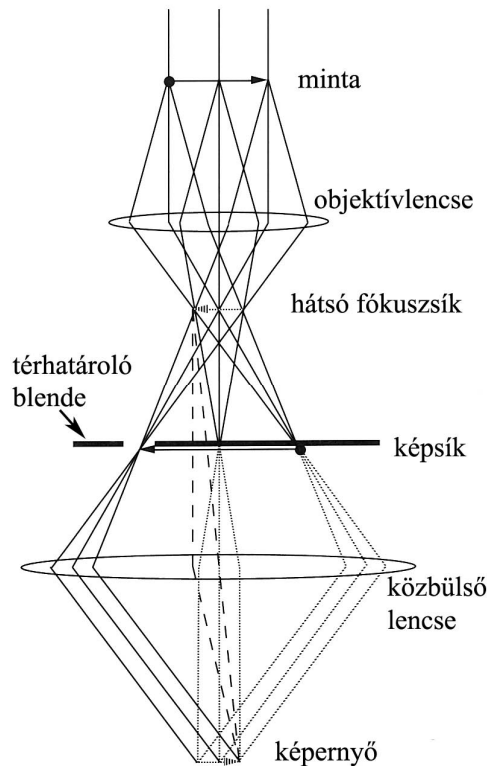
Azokat a mintákat, amelyek a fenti módszerekkel nem lehet elvékonyítani, általában ionsugaras módszerrel preparálják. Első lépésben, ha szükséges, beleragasztják a minta darabkáját valamilyen mechanikai szilárdságot adó vagy adott irányból történő vizsgálatot lehetővé tevő tartószerkezetbe, pl. egy fém, tipikusan titán gyűrűbe. Ezt követi a mechanikai csiszolás, polírozás olyan vastagságig, amíg a mechanikai polírozást még biztonságosan elviseli a minta, ez kb. 50  $\mu\text{m}$ . Ezután következik az ionsugaras vékonyítás, tipikusan 10 keV-es argonionokkal, lapos szögben. A mintát közben általában a síkjára merőleges tengely körül folyamatosan vagy oda-vissza kb. negyed fordulatokkal forgatják. Jól pozícionált ionsugár hatására a minta középtájon előbb-utóbb átlyukad és a lyuk szélénél többnyire megfelelően vékony lesz TEM vizsgálathoz. Az ionsugaras vékonyítás speciális esete a fókuszált ionsugárral történő preparálás. Erősen fókuszált, általában 30 keV-es gallium ionsugárral mélyítenek ki felülről a mintában két mély, néhányszor 10 nm széles párhuzamos árkot, köztük egy 50-100 nm-es lamellával. Ferde szögű vágásokkal aztán ezt a lamellát oldalt és alul elvágják a tömbi anyagtól és mikromanipulátor segítségével emelik ki. Az egész művelet pásztázó elektron- vagy ionmikroszkópban, folyamatos megfigyeléssel történik. Ezzel az eljárással lehet nagyon pontosan, néhányszor tíz nm pontossággal meghatározott pozíciójú helyről mintát kivágni, pl. egy mikroelektronikai chip adott tranzistorát keresztmetszetben megvizsgálni.

### 3.3. A TEM üzemmódjai

A normál képalkotáson felül a TEM berendezéseknek további nagyon hasznos funkciói is vannak, lehetnek. Elsőként említendő az elektrondiffrakció: a minta különböző pontjairól szóródó elektronhullámok interferenciája következtében bizonyos irányokban erősítés, más irányokban gyengülés lép fel. Kristályok esetén bizonyos irányokban maximumokat (a képen kis fényes pöttyöket) kaphatunk, polikristályos anyagok esetén ezek körökké adódnak össze. A direkt sugár eltérülésének szöge a diffrakció általános elméletének megfelelően a mintában található jellegzetes távolságoktól függ, kristályos anyagok esetén ez az elterjedt modellek alapján a kristállysíkok közti távolságokat jelenti. Az elektrondiffrakció ennek megfelelően alkalmas a mintánkban található kristályos fázisok kristályszerkezeti jellemzésére, fázismeghatározásra, de emellett kvázikristályos, részben rendezett vagy amorf anyagokról is szolgáltatathat információt. Figyelembe véve, hogy az elektron hullámhossza néhány száz keV energia esetén  $10^{-12}$  m körül van, a kristályok rácsállandója tipikusan  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$  körüli, a Bragg-egyenlet alapján a diffrakciós szög kisebb lesz  $1^\circ$ -nál. Tehát a diffraktált sugarak a direkt sugártól csak kissé térülnek el, ez lehetővé teszi, hogy a diffrakciós képet a normál mikroszkópos kép megjelenítésére használt ernyőre vetítsük. Az elektrondiffrakció különböző üzemmódjai (határolt területű, SAED, és konvergens sugarú, CBED) általában hozzáférhetők a legtöbb TEM berendezésen, mivel nincs szükség semmilyen kiegészítő komponensre, csak a lencseáramok elektronikusan szabályozható módosítására. SAED esetén általában párhuzamos nyalábot használunk és az objektívlencse hátsó fókuszsíkját képezzük le a vetítőrendszerrel (lásd 9. ábra). A mintán az objektívlencse képsíkjában elhelyezett ún. térhatároló blende segítségével kiválaszthatjuk, melyik részről kapjunk diffrakciót. A sugarat a mintán kis foltméretűre összefókuszálva még kisebb, akár néhány nanométer átmérőjű részről kapunk diffrakciós információt, ebben az esetben viszont a direkt és diffraktált nyalábok széttartóak, az ernyőn korongokként jelennek meg. A korongok elrendeződése viszont megfelel a SAED közel pontszerű diffrakciós foltjaiénak és így használható a kristályszerkezet megállapítására.

A TEM-eket gyakran felszerelik röntgendetektorokkal, ekkor az elektronok által gerjesztett karakterisztikus röntgensugárzás mérésével a minta elemösszetételét tudjuk vizsgálni. Ez az energiadisziperzív röntgenspektrometria, angol neve alapján az EDS vagy EDX rövidítést is használják. Másik gyakran használt TEM-es elemanalitikai módszer az elektron-energiavesztési spektroszkópia (electron energy loss spectroscopy, EELS). Itt a mintán áthatolt elektronsugarat analizáljuk energia szerint. Ha a primer sugár rugalmatlanul szóródik a minta atomjain és például ionizálja egy atom valamelyik belső elektronját, a

továbbhaladó elektronsugár energiaspektrumában megjelenik a primer energia és az adott elemre jellemző ionizációs energia különbsége. Az EELS technika bonyolultabb, költségesebb, mint az EDX, viszont bizonyos értelemben kiegészíti azt: az EELS a könnyű elemek, az EDX viszont a nehezebb elemek analízisére alkalmasabb.

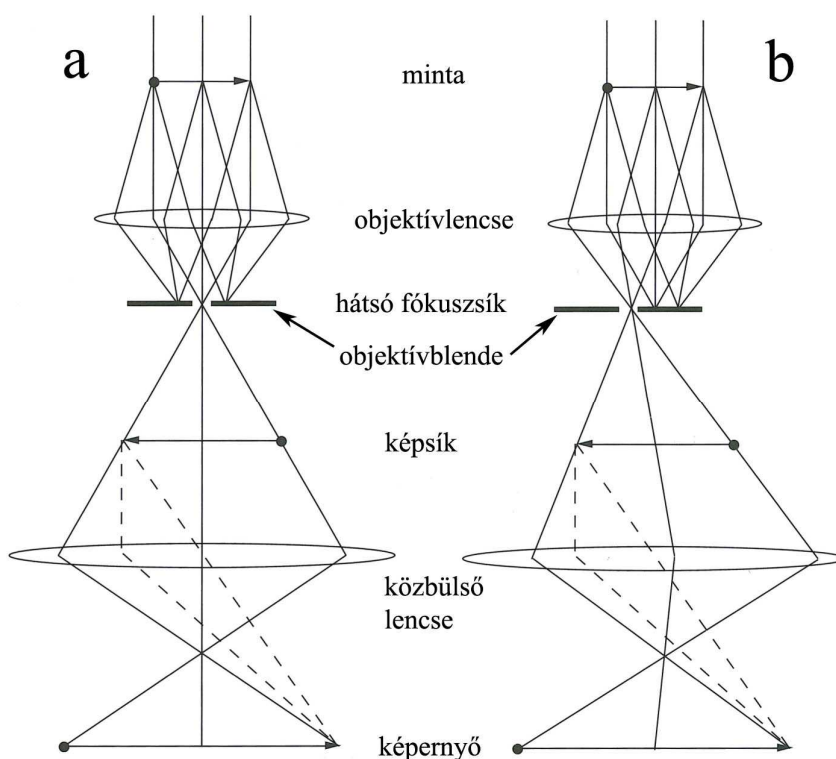


**9. ábra** A TEM sugármenete határolt területű diffrakció (SAED) esetén. (Fultz & Howe 2001 nyomán)

### 3.4. A TEM képalkotása

Tételezzük fel, hogy a mintát párhuzamos, homogén sugárnyalábbal világítjuk meg. Az elektronok egy része szóródik a minta elektronjain, emiatt nem halad tovább az eredeti irányban, a sugár intenzitása csökken. A mintának azok a részei, amelyek erősebben szórják az elektronokat, sötétebb részként jelennek meg a képen. Így a vastagabb, illetve nagyobb átlagos rendszámú (nagyobb elektronsűrűségű) részek fognak sötétebbnek látszani. Ha az objektívlencse hátsó fókusz síkjában elhelyezünk egy blendét (ez az objektívblende), kizárhatjuk a szórt sugarak nagy részét és főleg csak a mintán gyengült primer nyaláb megy tovább. Ezzel jelentősen meg tudjuk növelni a kép kontrasztját. Ilyenkor a tárgyban lévő lyuk fényesnek látszik, ezért ezt a leképezést világos látóterűnek hívják (lásd 10.a ábra). Ha viszont pont azt szeretnénk leképezni, hogy a minta mely részein szóródnak erősen az elektronok (egy bizonyos irányba), az objektívblendét a síkjában máshova mozgatva az adott irányban szórt sugarakat eresztjük tovább. Ekkor csak azok a részek lesznek fényesek

a képen, amelyek a blende által megszabott irányba szórnak, a tárgy lyukas részei feketének látszanak – ezt a leképzési módot ezért sötét látóterűnek hívják (lásd 10.b ábra). (A gyakorlatban a blende a helyén marad, a sugár kismértékű döntésével érjük el a relatív elmozdulást.) Kristályos vagy legalábbis valamilyen értelemben periodikus szerkezetű anyagoknál a diffrakciós hatások miatt az elektronok szóródása erősen irányfüggő lehet, ez lehetőséget ad arra, hogy a minta szerkezetéről TEM vizsgálatokkal sokféle további információt nyerjünk. A teljesség igénye nélkül, jól megjeleníthetők például az elemi kristallitok, szemcsehatárok, kristályhibák, zárványok, vizsgálható ezek mérete, fajtája, egymáshoz képesti orientációja.



**10. ábra** A TEM sugármenete világos (a) és sötét (b) látóterű képalkotás esetén (Fultz & Howe 2001 nyomán)

Nagyon jó felbontású mikroszkópoknál, ha nagyon vékony mintát vizsgálunk, találhatunk olyan mintaorientációkat és fókusz-beállítást, hogy a képen kirajzolódik egy egy- vagy kétdimenziós periodikus rácsozat, amely közvetlenül megfeleltethető a vizsgált kristály megfelelő irányban vett kétdimenziós vetületének – mintha a megfelelő kristálytani síkokkal párhuzamosan néznénk át a kristályon. Ez a nagyfelbontású vagy rácsfelbontású elektronmikroszkópia. A jelenség értelmezése a dinamikus elmélet keretében, hullámmechanikai leírással történhet (ennek részleteitől hely hiányában itt most

eltekintünk), az elektronhullám Schrödinger-egyenletét vizsgáljuk a kristályrács periodikus potenciálterében. Feltételezzük, hogy a nagyon vékony minta a hullámoknak csak a fázisát befolyásolja, amplitúdójukat nem. Ekkor a kristálysíkok vagy atomi oszlopok és a köztük lévő üres csatornák periodikus potenciálterén áthaladó sugarak eltérő mértékű fázisváltozást szenvednek. Ezen sugarak interferenciája aztán, ha megfelelő fázisban találkoznak, kirajzolja a rács vetületének képét.

### 3.5. Egyéb modern anyagtudományi mikroszkópos módszerek

A látható fénynél kisebb, atomi méretekkel összemérhető hullámhosszú elektromágneses sugárzás, konkrétan a röntgensugárzás jóval kevésbé bizonyult alkalmasnak mikroszkópia céljára, mint az elektronsugár, mivel sokkal körülményesebb fókuszálni. Az 50-es évektől Fresnel-zónalemezes fókuszálással, illetve sűrűlódó beeséses reflexiós optikával működő röntgenmikroszkópokat is kifejlesztettek, főleg szinkrotronforrásokhoz kapcsolódva, de a módszer nem igazán terjedt el. A 10 – 15 nm körüli rekord felbontások egy-egy extrém költséges csúcsberendezéssel érhetők el nagy szinkrotronok mellett.

A TEM-ek alkalmazása, fejlesztése során a nagyon kis átmérőjűre fókuszálható elektronsugár létrejötte lehetővé tette egy másik mikroszkópos elv, a pásztázó mikroszkópok elvének alkalmazását. A nagyon kis átmérőjűre fókuszált elektronnyalábbal végigpásztázva a mintát egyszerre egy kis mintarészről kapunk információt, ez lesz a kép egy pixele. A pásztázást és a jelrögzítést összehangolva elektronikusan „rakjuk össze” a minta pásztázott részére jellemző képet. Elegendő egy egycsatornás detektor, nem kell kétdimenziós képet rögzítenünk. Ez nagyobb rugalmasságot biztosít, többféle, eltérő jellegű információt nyerhetünk a mintáról. A kezdeti pásztázó elektronmikroszkópos (scanning electron microscope, SEM) kísérletek transzmissziós (STEM) geometriában történtek transzmissziós elektronmikroszkópok átalakításával már a 30-as évektől kezdődően. A mai berendezésekhez hasonló SEM-ek a 60-as évek elejétől kezdtek széles körben elterjedni, elsősorban mint a felületi morfológia vizsgálatának nagyon hatékony eszközei. Detektálhatjuk egyrészt a primer elektronokkal összemérhető energiájú ún. visszaszórt elektronokat, a primer elektronok által keltett kisenergiájú (néhány-szor tíz elektronvolt) ún. szekunder vagy másodlagos elektronokat, illetve az elektronok által kiváltott röntgensugárzást. A mikroszkóp felbontását elsősorban az elektronsugár foltmérete határozza meg, másodsorban az, hogy a primer elektronok keltette, többszörös, rugalmatlan szórási folyamatokban létrejövő elektronkaskád által elért térfogat (a besugárzott térfogat)

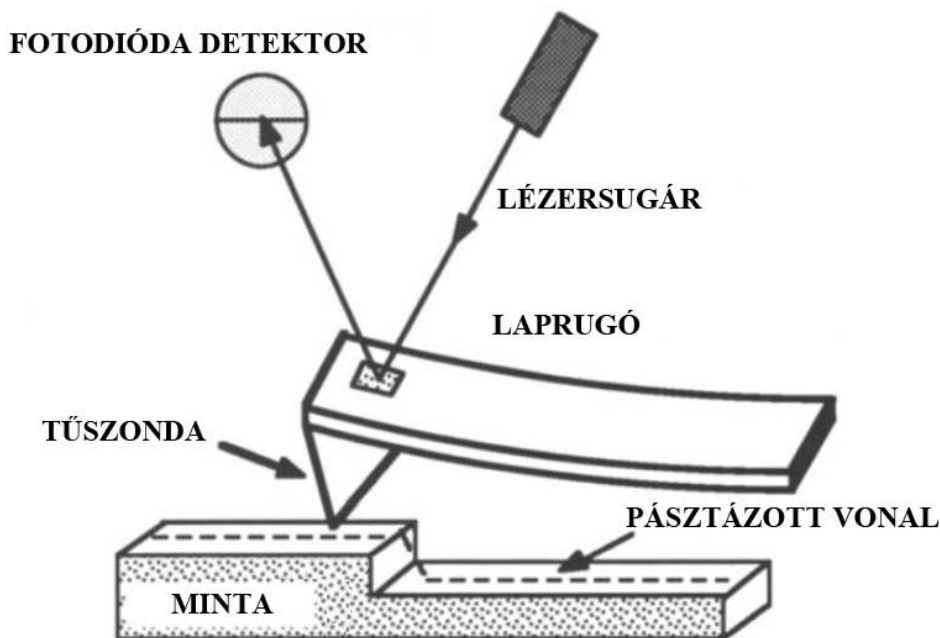
melyik részéből érkezik a detektált sugárzás. Ez a sugárzás energiájától függ, így a kisenergiájú szekunder elektronokkal, amelyek egy max. néhány tíz nanométeres mélységű zónából jutnak csak ki a felszínre, jobb felbontás érhető el, mint a mélyebbről is kijutó visszaszórt elektronokkal, azok olyan mélységből is kijutnak, ahol a besugárzott térfogatelem már sokkal szélesebb, mint a primer foltméret. Mára a téremissziós elektronforrások segítségével nanométer alatti (szekunderelektron) felbontás is elérhető. Ez ugyan gyengébb nemcsak a legmodernebb TEM-ek, de akár egy 30 évvel ezelőtti anyagtudományi TEM felbontásánál is, a SEM módszer nagy előnye viszont a TEM-mel szemben, hogy a mintapreparálás általában jóval kevésbé körülményes. Ha egy kérdésre választ kaphatunk SEM vizsgálat alapján, nem érdemes TEM-hez folyamodni, legfeljebb, ha további kérdések merülnek fel. Ezzel együtt, az ilyen jellegű összehasonlítás félrevezető lehet, hiszen más a két módszer alkalmazási területe; az átfedések ellenére elég pontosan tudható, hogy milyen problémát melyik módszerrel érdemes megközelíteni. A pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópok (scanning transmission electronmicroscope, STEM) esetén a pásztázó elektronsugár keresztülhalad a mintán, a másik oldalon detektáljuk. Felbontása hagyományos esetben nem éri el egy hagyományos jó TEM felbontását és esetenként ugyanolyan körülményes mintapreparálás szükséges, mint a TEM-nél, mégis, ezek a készülékek is használatban vannak, mivel analitikai célokra, pl. EELS módszerrel, célszerűbben használhatók. Emellett a legújabb aberrációkorrekciós technikák STEM készülékek esetén a leghatékonyabbak, ez előrevetíti a STEM módszer nagyobb térnyerését.

A pásztázó mikroszkópos elv a SEM-en kívül még számos más mikroszkópos technika alapjául szolgál. Az elektronmikroszkópokhoz hasonlóan valamilyen sugárzást alkalmazó ion-, röntgen-, illetve neutronmikroszkópia mellett a mikroszkópia egy másik ágát alkotják az úgynevezett pásztázószondás módszerek. Ezeknél valamilyen hegyes szondával pásztázunk a minta felületén vagy ahhoz nagyon közel és a szonda és a minta közt létrejövő valamilyen kölcsönhatásra jellemző mennyiséget mérünk közben, így képezzük le a minta felületét. Ennek a családnak az első képviselője a Gerd Binnig és Heinrich Rohrer által 1981-ben bemutatott pásztázó alagútmikroszkóp (Scanning Tunneling Microscope, STM) volt ( Tersoff & Hamann 1985). A módszer elve, hogy a minta felülete és az ahhoz nagyon közel pozícionált vezető tű közé kapcsolt feszültség hatására alagútáram folyik. A tűt és a mintát egymáshoz képest soronként, x és y irányban mozgatva mérjük az alagútáramot. Közben a tű-minta (z irányú) távolságot úgy szabályozzuk, hogy az alagútáram értéke állandó legyen. Ez laterálisan homogén és teljesen sima minta esetén azt jelenti, hogy a távolságot végig állandónak tartjuk. Felületi egyenetlenségek vagy az elektromos jellemzők változása esetén a tűt és a mintatartót egymáshoz képest z irányban elmozdítja a szabályozórendszer. Ez az elmozdulás lesz az a mennyiség, amelyet kép

formában megjelenítünk. Homogén anyagú minta esetén ez egyértelműen a minta felületi topográfiáját, egyébként pedig az elektromos jellemzők eltéréseit is mutatja képi formában. Az STM meglepően jó, esetenként akár atomi felbontásra is képes. Ezt az teszi lehetővé, hogy tulajdonképpen nem a vezető tűvel, hanem az alagútáram nyalábjával pásztázzuk a mintát. Az STM spektroszkópiai üzemmódban, vagyis rögzített tű-minta távolságnál adott pontban felvett áram-feszültség jelleggörbe mérésével a minta elektronállapot-sűrűségéről is tud információt szolgáltatni. Az STM sajnos nem egy általánosan használható módszer, csak vezető anyagok vizsgálhatók vele. A fémes anyagok nagy részét is csak UHV-ban, tisztítás után lehet STM-mel vizsgálni a felületükön kialakuló szigetelő oxidréteg miatt. Alkalmas viszont az STM a vezető (grafitos) szén anyagok vizsgálatára, így a szén nanoszerkezetek nagy részének tanulmányozásában igen hasznos módszernek bizonyult.

A pásztázószondás módszerek másik fő képviselője és egyben egy szerteágazó módszercsalád alapja az atomerő-mikroszkóp (Atomic Force Microscope, AFM). Elsőként Binnig, Quate és Gerber építettek AFM-et 1986-ban (Binnig et al 1986). Itt egy laprugó végén lévő hegyes tűszondával pásztázzuk a minta felületét (lásd 11. ábra). Technikailag többnyire a mintát mozgatjuk egy precíziós, pl. piezoelektromos mozgatórendszerrel. A minta felületét soronként tapogatjuk le, ezekből a sorokból tevődik össze a kétdimenziós kép. Két fő AFM üzemmód létezik, a kontakt és a kopogtató mód. Előbbi esetén a tű folyamatosan hozzáér a mintához. Ha közelítjük a tűtartót és a mintát, a tű nagyobb erővel nyomja a felületet, a rugó jobban meghajlik, ha távolítjuk őket, kisebb a meghajlás. A laprugó meghajlásának változását úgy érzékeljük, hogy a hátuljára egy lézersugarat fókuszálunk. Innen a lézersugár visszaverődve egy osztott fotodiódára vetül. Ha változik a laprugó elhajlása, elmozdul a vetített fényfolt a fotodiódán, változik a különböző szegmenseire eső fényintenzitás. Ilyen módon a fel-le és a bal-jobb irányú elhajlás-változás is érzékelhető. Pásztázás közben a laprugó elhajlását tartjuk állandó értéken egy visszacsatoló elektronika segítségével a tűtartó-minta távolság folyamatos szabályozásával. Így a tű és a minta közt ható erő állandó, a tűtartó-minta távolság pedig leköveti a minta topográfiáját. Az AFM képet úgy kapjuk, hogy ennek a távolságnak a pontonkénti értékei a hely függvényében ábrázoljuk. Ez első közelítésben meg fog felelni a mintafelület topográfiájának. A másik, ún. kopogtató mód esetén a laprugót a tűvel a minta felett rezgésbe hozzuk, a rezgés során a tű csak az egyik szélső helyzetben ér a mintához. Bizonyos esetekben akkor sem érnek egymáshoz, de olyan mértékű kölcsönhatás van köztük, amely már befolyásolja a rezgés amplitúdóját. A pásztázás során ezt az amplitúdót tartjuk állandó értéken a tűtartó-minta távolság szabályozásával. A kép pontjait a kontakt üzemmóddal megegyezően a tűtartó-minta távolság értékei adják. Ha a tű és a minta közt nemcsak egyszerű mechanikai kölcsönhatás van, hanem pl. mágneses, elektrosztatikus,

kémiai, stb., akkor a mintának ezeket a tulajdonságait tudjuk feltérképezni. Más tulajdonságok mérésekor az AFM tű hordoz egy szondát, amellyel a pásztázás során folyamatosan mérünk valamilyen fizikai mennyiséget. Ezt a mennyiséget nem használjuk a tű-minta távolság szabályozására, csak pontonként megmérjük. Ilyen elven működik pl. a pásztázó közeltéri optikai mikroszkóp (SNOM), a vezető tűs AFM (CT-AFM), a pásztázó kapacitásmikroszkóp (SCM), a pásztázó hőmérséklet mikroszkóp (SThM) és még sok más pásztázószondás eszköz.



**11. ábra** Az AFM sematikus felépítése és működése (Coratger et al 1994 nyomán)

Az AFM előnye az STM-mel szemben, hogy nemcsak vezető anyagok, hanem bármilyen kellően stabil felületű minta vizsgálható vele. A felbontása viszont gyengébb, azt a tű görbületi sugara határozza meg, legfeljebb néhány nm. A pásztázószondás módszerek erőssége még, hogy nemcsak a kép síkjában, de arra merőleges irányban is alkalmasak kvantitatív méret-meghatározásra, persze a jellegükből adódó korrekciók figyelembevételével. Az eddig említettek felül nemcsak leképzésre, de különféle jellegű mintamódosítási feladatokra is használhatóak. Így az STM-mel akár egyedi atomok is kontrolláltan mozgathatók, persze ultranagy vákuumban, alacsony hőmérsékleten (Crommie et al 1993), de légköri viszonyok közt is használható pl. grafén minta nanométeres pontosságú vágására (Tapasztó et al 2008). AFM-mel szintén tudunk mintákat módosítani (Tseng 2011). Lehetséges egyrészt kisméretű objektumok eltolása hordozón, másrészt a minta mechanikai módosítása, karcolása, vésése nanométeres léptékben.

## 4. Saját eredmények

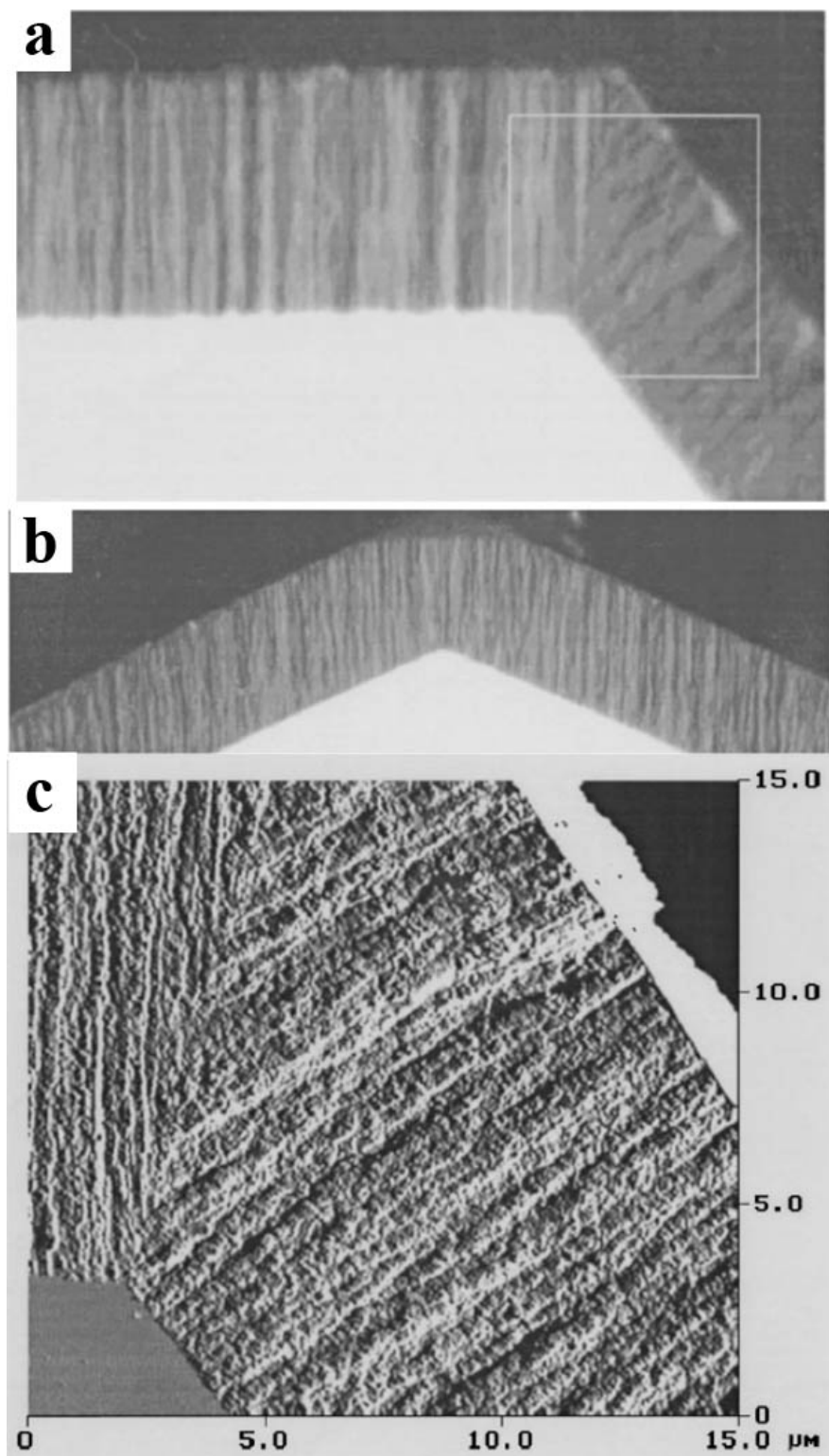
### 4.1. Pórusos szilícium rétegek TEM vizsgálata

4.1.1. A pórusterjedés irányának függése a felület orientációjától  $p^+$  szilíciumból elektrokémiai úton létrehozott PS rétegekben

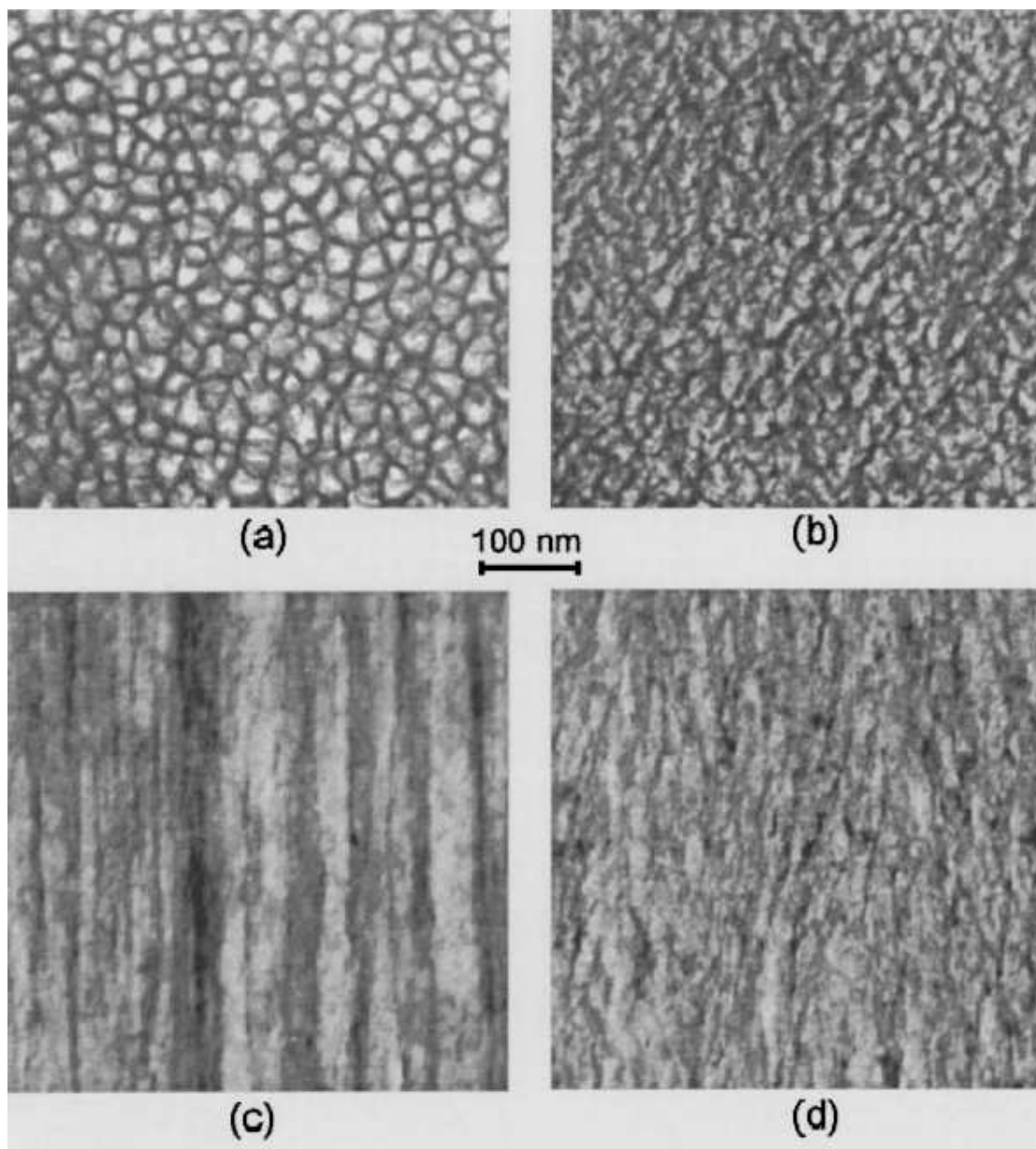
Vizsgálataink kezdete előtt általánosan ismert volt, hogy a (001) orientációjú  $p^+$  Si szeleteken a PS réteg pórusai a felületre merőlegesen nőnek, követve az áram irányát. (110) orientációjú  $p^+$  Si esetén Chuang és társai (Chuang et al 1989) azt tapasztalták, hogy a pórusok nem az áram irányát, hanem az  $\langle 110 \rangle$  irányhoz közeli két  $\langle 100 \rangle$  irányt követik. Kísérleteink célja ennek a kérdésnek, tehát a kristálytani orientáció és a pórusterjedési irány közötti összefüggésnek általánosabb vizsgálata volt  $p^+$  PS szerkezetek esetén [T1].

Az összehasonlíthatóság érdekében szükséges volt, hogy ugyanolyan adalékoltságú szilícium hordozót használjunk a különböző orientációjú felületek kialakításához. Ezt úgy tudtuk elérni, hogy (001) orientációjú  $p^+$  Si ( $5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ) szeleteken irányszelektív, ún. „V” marással (111), illetve a (001) és az (111) közötti orientációjú felületeket alakítottunk ki. A „V” maráshoz a szeletekre sávosan  $\text{SiO}_2$  és  $\text{Si}_3\text{N}_4$  maszkrétegeket választottunk le, ezek alatt megmaradt az eredeti felület, a fedetlen felületeken viszont az alkalmazott maró oldat (3 M KOH 30 v% izopropanollal) hatására  $80^\circ\text{C}$ -on az említett felületű árkok alakultak ki. Ezután a PS réteg kialakítását anodizálással, 50 m%-os HF, deionizált víz és abszolút etanol 1 : 1 : 2 arányú keverékében,  $38 \text{ mAcm}^{-2}$  áramsűrűséggel végeztük, 2–15 percig. Emellett készítettünk mintákat ugyanolyan paraméterekkel módosítatlan felületű, nominálisan ugyanolyan adalékoltságú (001) és (111) Si hordozókon is.

A minták töretein készült keresztmetszeti optikai mikroszkópos és AFM képeken megfigyelhető (12.a és c ábra), hogy a (001) orientációjú felületen nőtt réteg pórusai itt is a felületre merőleges, szabályos struktúrát alkotnak, az (111) orientációjú felületen létrejött réteg pedig szintén a lokális felületre merőleges irányultságú, kevésbé rendezett szerkezet, ugyanolyan, mint ami az (111) Si hordozókon nőtt. A kétféle szerkezetet éles határ választja el. A 12.b ábra a minta olyan részéről készült optikai mikroszkópos kép, ahol a felület orientációja a (001) és az (111) közötti. Látható, hogy ilyenkor a (001) orientációjú felületen nőtt réteghez hasonló szabályos, de nem a felületre merőleges, hanem a  $\langle 001 \rangle$  követő oszlopos szerkezet keletkezik.



**12. ábra** „V” marással kialakított árok (001) és (111) (a), valamint átmeneti orientációjú (b) felületein létrejött pórusos Si rétegek keresztmetszeti töretén készült optikai mikroszkópos és az (a) képen fehér négyzettel jelölt részen felvett AFM (c) kép.



**13. ábra** Egykristályos p<sup>+</sup> adalékoltású szilícium (001) (a és c), valamint (111) orientációjú (b és d) felületeken növesztett pórusos rétegek TEM képei laterális (a és b) és keresztmetszeti (c és d) geometriában,

A kialakult rétegeket keresztmetszeti és laterális geometriában vizsgáltam TEM-mel. A (001) szeleten növesztett PS rétegről készült laterális TEM kép a 13.a ábrán látható. Megfigyelhetjük, hogy a pórusok keresztmetszete sokszögletű, átmérőjük tipikusan a 10 – 40 nm tartományba esik. A pórusok fala sima, a falvastagság mindenütt körülbelül egyforma. Ugyanerről a rétegről keresztmetszetben készült TEM képpel (13.c ábra) összevetve kijelenthetjük, hogy a pórusok fala párhuzamos, a minta felszínére merőlegesen. Az (111) orientációjú felületen létrejött réteg az előzőnél kevésbé szabályos szerkezetű, de szintén porózus, az előzőével összemérhető méretskálán strukturált szerkezetet, amint az a

13.b laterális és 13.d keresztmetszeti TEM képen látszik. Itt is megfigyelhető egy átlagosan a felületre merőleges irányítottság a keresztmetszeti képen, de lokálisan a pórusfalak nem párhuzamosak. Ezzel összhangban a laterális képen nem látszanak azok az üres belsejű sokszögek, amelyek a (001) mintán a párhuzamos falú pórusok csatornairányú vetületei.

Az átmeneti, (001) és (111) irány közti orientációjú felületeken az eddigiekkel szemben nem a felületre merőlegesek a pórusok, hanem a  $\langle 001 \rangle$  irányt követik, egymással párhuzamosak és ugyanolyan szabályosak, mint a (001) felületen nőtt rétegek pórusai. A fenti megfigyeléseket Chuang és társai javaslata nyomán (Chuang et al 1989) úgy tudjuk értelmezni, ha feltételezzük, hogy a pórusok mindig valamelyik  $\langle 100 \rangle$  típusú irány mentén terjednek. A lehetséges irányok közül pedig az elektromos térerősség irányához legközelebbi  $\langle 100 \rangle$  irány lesz jellemző. (001) és ahhoz közeli felületek esetén egy ilyen irány van, (111) felület esetén viszont három ekvivalens irány. Ekkor ezek egyforma valószínűséggel, véletlenszerűen váltakozva fognak érvényesülni, ennek következtében egy lokálisan rendezetlen, de átlagosan a felületre merőleges irányultságot tapasztalhatunk.

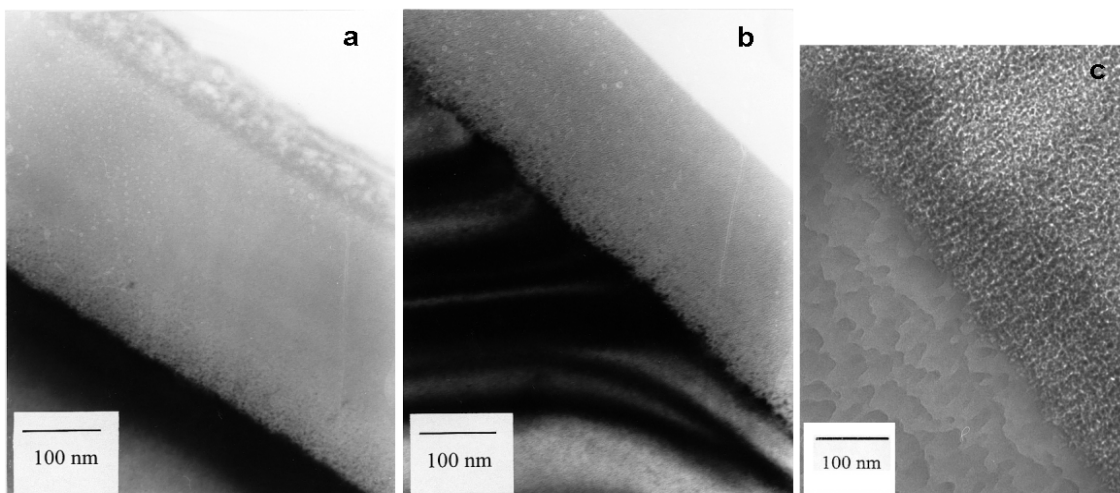
#### 4.1.2. Rozsdamarással létrehozott PS rétegek szerkezetvizsgálata különböző adalékoltságú hordozók esetén

A PS rétegek előállításának szokásos, elektrokémiai módszere mellett az elektromos áramot nem igénylő, egyszerűbb, ún. rozsdamarásos előállítás is már régebb óta ismert volt, de kevésbé terjedt el, mint az elektrokémiai eljárások. A módszer feltehetően azért kapott kevesebb figyelmet, mert kevésbé szabályozható, emellett tudható volt, hogy az így előállítható rétegek vastagsága véges (Eukel et al 1990, Kalem & Rosenbauer 1995). Kelly és társai megállapították, hogy ez a vastagság függ a szelet adalékoltságától (Kelly et al 1994). Vizsgálataink célja a rozsdamarási folyamat és a kialakuló szerkezetek tanulmányozása volt különböző adalékoltságú szeletek és különböző összetételű marószerek esetén, ezáltal a lejátszódó folyamatok jobb megértése.

$2 \times 10^{15}$  atom/cm<sup>3</sup> adalékkoncentrációjú p és n, valamint  $5 \times 10^{18}$  atom/cm<sup>3</sup> koncentrációjú p<sup>+</sup> és n<sup>+</sup> Si szeleteken hoztunk létre PS rétegeket folyosav és salétromsav keverékével marva, 50:1 és 500:1 közötti összetételeket alkalmazva. A p, n és p<sup>+</sup> szeleteken nőtt rétegek mikroszerkezetét keresztmetszeti TEM-mel vizsgáltam, emellett a mintákon gravimetriás, spektroszkópiai ellipszometriás és ionsugaras analitikai vizsgálatok történtek [T2].

A különböző oldási időkkal készült minták vizsgálata megmutatta, hogy egy kezdeti inkubációs idő után a Si kristályok oldódásból eredő tömegvesztesége az idővel arányos. Az

oldódás sebessége függ a kristály adalékoltságától és a marószerszétételétől. A p, n és  $n^+$  hordozókon kialakuló réteg vastagsága véges, nem növelhető egy bizonyos határ fölé. A  $p^+$  hordozó esetén viszont nem tapasztaltunk ilyen vastagság-maximumot, ilyen hordozókon bármilyen vastag PS réteg létrehozható.



**14. ábra** Rozsdamarással (a) n, (b) p és (c)  $p^+$  típusú hordozón létrehozott pórusos Si rétegek keresztmetszeti TEM képe.

A 14.a, b és c ábrán látható a p, n és  $p^+$  típusú szeleteken nőtt PS rétegek egy-egy keresztmetszeti TEM képe. Az n és p típus esetén megfigyelhető, hogy a rétegek a hordozó felől fokozatosan halványodnak, összhangban azzal a korábbi feltételezéssel, hogy a rétegek porozitása fokozatosan nő a felület felé haladva. A hordozó közelében egyedi kristályszerkezetek is megfigyelhetők, míg feljebb már nem. A pórussterjedés véletlenszerű, nem látszanak az orientált pórusnövekedésre jellemző párhuzamos csatornák. A kialakuló szivacsos szerkezet hasonlít az ilyen típusú szilícium kristályokon elektrokémiai módszerrel növesztett PS rétegek szerkezetéhez a felület felé növekvő porozitást nem számítva. Az n típusú PS réteg legfelső részén egy eltérő morfológiájú, még nagyobb porozitású, roncsolt, kb. 80 nm vastag fedő réteg is látható, nagyobb, 20 – 50 nm-es üregekkel. Nem dönthető el egyértelműen, hogy ez a szerkezet a PS réteg növesztése során alakul ki ilyen formában vagy a TEM minta preparálása során a nagy porozitású legfelső rész az ionsugaras bombázás hatására alakult ilyenné.

A két kisebb adalékoltságú, n és p típusú kristály felületén növesztett PS réteggel szemben a  $p^+$  típusú szeleteken nőtt PS réteg (14.c ábra) egyértelműen a felületre merőleges orientáltságot mutat, hasonlít az elektrokémiai módszerrel növesztett oszlopos PS szerkezetekhez. Nem tapasztaltam a porozitás felületre merőleges irányban történő

változására utaló jeleket, a réteg az aljától a tetejéig az egykristályos szilíciumra jellemző diffrakciós képet mutat.

TEM vizsgálataim alapján, a más módszerekkel kapott eredményekkel összhangban a következő képet kaptuk rozsdamarással előállított PS rétegek képződéséről: a kisebb adalékoltóságú szilícium felületén a rétegek minden ponton folyamatosan oldódnak. A pórusos réteg kialakulását az okozza, hogy ez az oldódás az oldószer megfelelő összetétele esetén inhomogén, ahol az oldószer a tömbi anyaggal érintkezik, bizonyos pontokon nagyobb, míg a vékony pórusfalaknál kisebb, de nem zérus sebességgel történik. Így a réteg folyamatosan halad előre a tömbi kristályt fogyasztva, miközben a réteg minden pontján is oldódik az anyag, a pórusfalak fokozatosan vékonyodnak, míg a réteg legtetejénél elfogynak. Így, ha az oldószer összetétele nem változik lényegesen, kialakul egy porozitás-gradiens és egy egyensúlyi rétegvastagság. Nagyobb adalékoltóságú  $p^+$  szilícium esetén a pórusfalak egy bizonyos vastagság alatt nem oldódnak tovább, ezért a réteg teteje sem „fogy el”, a PS réteg bármilyen vastag lehet.

#### 4.1.3. Pórusos szilícium hordozóra atomi rétegleválasztással kialakított ónoxid rétegek vizsgálata

Az atomi rétegleválasztás (Atomic Layer Deposition, ALD, korábban használt neve: atomi réteg epitaxia, Atomic Layer Epitaxy, ALE) az utóbbi években egyre szélesebb körben terjed pl. a mikroelektronikai iparban, mint különböző anyagú, pl. fémoxid, -nitrid, -karbid, -szulfid, -klorid, valamint bizonyos elemi fém rétegek előállításának jól szabályozható, strukturált felületeket is bevonni képes módszere. A módszer lényege, hogy a kémiai gőzfázisú leválasztáshoz (CVD) hasonlóan, két reaktáns reakciója hozza létre a vegyületet, amely a bevonandó felületre leválik. A CVD-től eltérően viszont a két reaktáns időben elkülönítve kerül a reakciótérbe. Az első reaktáns beeresztése után a reakciókamrát megtisztítják argonos, nitrogénes átöblítéssel vagy vákuumozással, hogy ezzel az első reaktáns feleslegét eltávolítsák, csak azok a molekulák maradnak, amelyek a felületen kemisorbeálódtak. Ezután érkezik a rendszerbe a második reaktáns, megtörténik a reakció az első reaktáns felületen rögzült molekuláival, a képződő (egyik) reakciótermék a felületen megkötődik. Ezt követi egy újabb tisztító lépés, amely eltávolítja a második reaktáns feleslegét és az illékony reakciótermék(ek)et, majd a ciklus kezdődik előlről. Egy ciklusban megfelelő kísérleti paraméterek esetén egyetlen molekula vastagságú réteg képződik.

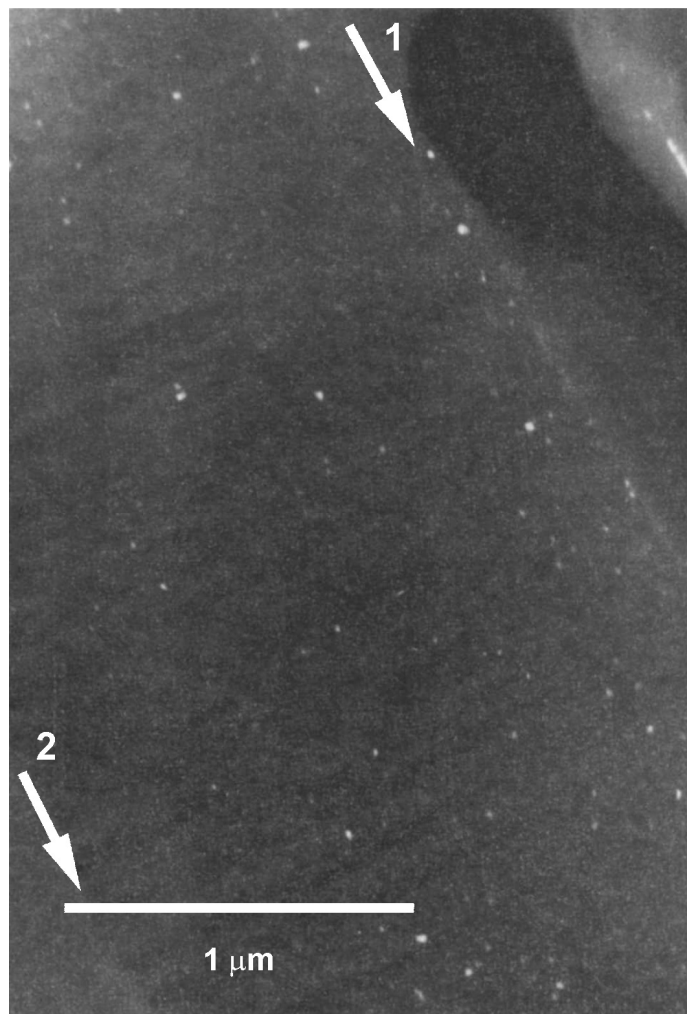
Az ALD módszer jól használható például félvezető fémoxid rétegek leválasztására. A félvezető fémoxidok egy része kémiai szenzorként alkalmazható, ilyen többek közt az

ónoxid ( $\text{SnO}_x$ ). A kémiai szenzorok hatékonyságát növeli a nagy fajlagos felület, ez motiválta kísérleteinket extrém nagy fajlagos felületű pórusos szilícium réteg ónoxiddal történő bevonására [T3, T4]. Emellett érdekes, az ALD módszer határait feszegető kérdés volt, hogy sikerül-e a 2  $\mu\text{m}$  hosszú, 10 – 20 nm átmérőjű, nagyon nagy aspektusarányú pórusok falát ilyen módon ónoxiddal egyenletesen bevonni.

A kísérletek folyamán használt 2  $\mu\text{m}$  vastag PS rétegeket 1  $\text{m}\Omega\text{cm}$ -es  $\text{p}^+$  (100) Si szeletek anódos oldásával állítottuk elő  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$  (1:1:2) elektrolitban. Az áramsűrűség 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$  volt, így 70%-os porozitású, oszlopos szerkezetű PS rétegeket kaptunk. A felület stabilizálására egy enyhe, 30 perces oxidációt alkalmaztunk 15:1  $\text{N}_2:\text{O}_2$  gázkeverékben 300°C-on.

Az  $\text{SnO}_x$  leválasztás  $\text{SnCl}_4$  és  $\text{H}_2\text{O}$  reaktánsok felhasználásával történt, az átfolyó rendszerű ALD reaktort tiszta  $\text{N}_2$  gázzal öblítettük. Az impulzusidőket (a kétféle reagensgáz és a tisztító nitrogéngáz reaktorba való beeresztésének időtartamai) egy korábbi, ugyanazon növesztőrendszerrel sík oxidos szilíciumszeletre történt optimalizációs kísérletsorozat alapján (Virola 1994) választottuk meg. Sík hordozó esetén az optimális értékek a következők voltak: 0,2 s az  $\text{SnCl}_4$  és 0,6 s a  $\text{H}_2\text{O}$  impulzus időtartama, míg ezeket 3 s hosszú  $\text{N}_2$  impulzusok választották el. Kísérleteink során négyféle impulzusidő-sorozattal készítettünk mintákat sík és porózus hordozón úgy, hogy az impulzusidők arányát állandónak tartottuk. Az  $\text{SnCl}_4$  impulzusok hossza 0,2; 1; 2; és 6 s volt, míg a többi impulzus hossza az adott kísérletben ezekkel arányosan változott. A mintákat keresztmetszeti TEM-mel, valamint elektrongerjesztéses energiadiszipatív röntgen spektrometriával (EDS) vizsgáltam, emellett ellipszometriás,  $\text{He}^+$ -ion visszaszórásos spektrometriás (BS, régebben RBS), valamint másodlagosion-tömegspektrometriás (SIMS) vizsgálatok történtek. A ciklusok száma 150 volt mind a négyfajta növesztési kísérletben. Sík hordozó esetén a rétegvastagságot viszonylag egyszerűen, ellipszometriával meg lehetett határozni, ez, a várakozásokkal összhangban, lényegében nem függött a ciklusidőtől, mind a négy kísérletben kb. ugyanakkora, 0,035 nm/ciklus növekedési sebességet találtunk. A pórusos hordozók esetén nehezebb volt a réteg növekedési sebességének meghatározása, a BS és SIMS mérések eredményeit a hordozó porozitásának ismeretében, 14 nm induló átmérőjű, szabályos hengeres pórusokat feltételezve értelmeztük. A három rövidebb idejű kísérlettel előállított minta esetén a pórusos rétegben majdnem egyenletes, a felszíntől befelé enyhén csökkenő  $\text{SnO}_x$  tartalmat tapasztaltunk a BS és SIMS alapján, valamint ezt támasztották alá a keresztmetszeti TEM mintákon végzett lokális EDS mérések. A legrövidebb ciklusidővel készült mintán a 150 ciklus után a felszín közelében 0,3 atom%, legbelül kb. 0,2 atom% óntartalmat tudtunk meghatározni, ez a pórusok falán valamivel kevesebb, mint 1 monorétegnyi átlagos borítottságnak felel meg. A következő,

ötszörös ciklusidő esetén lényegében ugyanolyan óntartalmat kaptunk, a mélység függvényében egyenletes eloszlással. A harmadik, tízszeres ciklusidővel készült mintánál már lényegesen vastagabb, 0,8 – 1 nm-es rétegvastagságnak megfelelő óntartalmat tapasztaltunk (kb. 1,5 atom%), ugyancsak egyenletes eloszlással.



**15. ábra** Pórusos szilícium réteg keresztmetszeti sötét látóterű TEM képe ALD módszerrel történt  $\text{SnO}_x$  leválasztás után. A leválasztás a leghosszabb pulzusidőkkel ( $\text{SnCl}_4$ : 6 s,  $\text{H}_2\text{O}$ : 18 s,  $\text{N}_2$ : 90s), 150 ciklusban történt. Az 1. nyíl a réteg felszínét, a 2. nyíl a tömbi-pórusos Si határt jelöli.

Ennél a három mintánál a rendelkezésemre álló TEM készülékkel nem sikerült az ónoxid réteg jelenlétét a mikroszkópos képeken kimutatni, az erősen strukturált pórusos Si hordozó felületein a nagyon vékony ónoxid réteg nem adott elegendő kontrasztot. Eközben viszont az EDS világosan mutatta az ón jelenlétét a mintákban. A negyedik, leghosszabb ciklusidővel készült minta esetén az óntartalom jelentős növekedését tapasztaltam a felületen mért 9 atom%-ról befelé határozottan, 5 atom%-ra csökkenő eloszlással. A minta

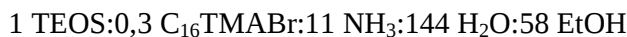
TEM vizsgálata világosan mutatta, hogy ennél a mintánál nem a felületeken egyenletesen növekvő réteg képződése történt, hanem különböző méretű, 35 nm-es átmérőt is elérő átmérőjű  $\text{SnO}_x$  kristályszemcsék képződtek véletlenszerűen eloszolva. A 15. ábrán bemutatott sötét látóterű XTEM képen a  $\text{SnO}_x$  kristályszemcsék látszanak világosnak.

Az eredmények értelmezéséhez feltételeztük, hogy a leghosszabb ciklusidejű minta esetén nemcsak ALD-szerű, hanem CVD-szerű reakció is bekövetkezett, vagyis a két reaktáns egyidejűleg jelen volt a gáztérben és ott reagáltak, nemcsak a felületen. Sík hordozó esetén ez megfelelő paraméterválasztással nem fordul elő, a főleg molekulák a tisztítási lépésben távoznak a gáztérből. A kis átmérőjű és nagyon mély csatornák esetén az ehhez hasonló gyors tömegtranszport helyett felületi migrációs, illetve gázfázisú diffúziós folyamatok határozzák meg a reaktánsok bejutását a pórusokba, illetve kijutásukat onnan. Elsősorban a nagyobb tömegű  $\text{SnCl}_4$  molekulák diffúziója határozhatja meg a folyamatok kinetikáját. Az alacsony rétegnövekedési értékek a két legalacsonyabb ciklusidő esetén arra utalnak, hogy nem jut be elegendő molekula a pórusokba az  $\text{SnCl}_4$  ciklus ideje alatt, hogy a sík mintákra jellemző borítottság kialakuljon. A csatornák nagyon szűkek, gyakori a fal-molekula ütközés, így a bejutó molekulák lényegében mind megkötődnek a főleg rendelkezésre álló kemisorpció helyeken. Annak ellenére nem maradnak a gőzfázisban, hogy a tisztítási idő nem lenne elegendő arra, hogy a molekulák túlnyomó része távozzon a pórusból. Az impulzusidő növelésével egyre több molekula kerülhet a pórusokba, lassan elérjük, hogy lényegében az összes kemisorpció hely betöltődik és a rétegnövekedési sebesség eléri a sík hordozóra jellemző értéket. Ekkor még ALD-szerű a rétegnövekedés. Tovább növelve a ciklusidőt, az  $\text{SnCl}_4$  molekulák egy része már nem tud a felületen kemisorbeálódni, gőzfázisban marad. Ezek egy része nem is jut ki a pórusból a tisztítási fázis során, vagyis a  $\text{H}_2\text{O}$  impulzus alatt a behatoló vízmolekulák gőzfázisban reagálhatnak az  $\text{SnCl}_4$  molekulákkal. Ezzel a CVD folyamat is számottevővé válik, szemcsék alakulnak ki.

#### 4.2. Gömb alakú, átmenetifémet tartalmazó mezopórusos MCM-41 részecskék TEM vizsgálata

A gömb alakú MCM-41 részecskék szerkezetével kapcsolatos eredményeim egy olyan vizsgálathoz kapcsolódnak, melynek célja különböző átmeneti fémekkel szubsztituált gömb alakú MCM-41 részecskék előállítása és jellemzése volt [T5]. Amint a 2.2 fejezetben említettem, a gömb alakú szemcsék szerkezetének leírása (Lebedev et al 2004) nem terjedt ki a párhuzamos csatornákból felépülő domének közti átmeneti tartományokra, emellett kérdéses volt, hogy az átmeneti fémek beépülésekor milyen összetétel esetén kapunk szabályos gömb alakú és mikor szabálytalan szemcséket.

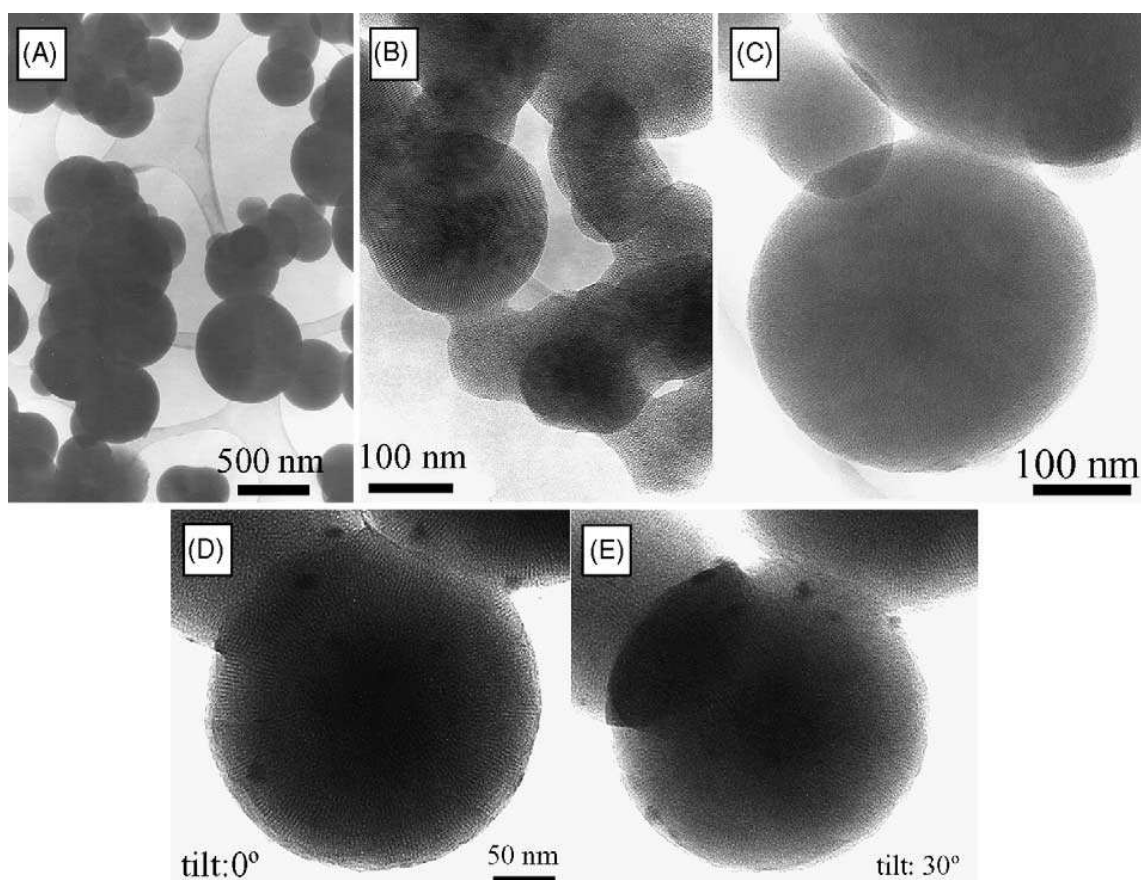
A mintákat vegyész kollégáim a Stöber-módszer (Stöber et al 1968) módosításán alapuló eljárásokkal állították elő. A kiinduló eljárásban n-hexadeciltrimetilammónium-bromidot ( $C_{16}TMABr$ ) oldottak deionizált vízben majd ehhez abszolút alkoholt keverték. Ehhez az oldathoz 25 tömeg%-os vizes ammónia oldatot adtak, majd 15 percig kevertették. Közben cseppenként tetraetil-ortoszilikátot (TEOS) adagoltak a keverékhez. A gélesedés a megfelelő mennyiségű TEOS adagolása után azonnal megindult. A keverék moláris összetétele a következő volt:



A keveréket 2 óráig kevertették majd további 16 óráig szobahőmérsékleten állni hagyták. A képződött fehér precipitátumot kiszűrték, többször, semleges pH eléréséig átmosták majd 333 K-en 12 órán át szárították. Alumíniumtartalmú minta előállításához a TEOS hozzáadása előtt az oldathoz nátrium aluminátot ( $NaAlO_2$ ) keverték úgy, hogy a Si/Al arány 20 legyen. Réz, kobalt és vastartalmú minták is készültek, réz esetén (Si/Cu = 50 és 25) az ammóniaoldat hozzáadása előtt adtak a keverékhez rézszulfátot ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ). Ehhez hasonlóan, a kobaltos minták kobaltnitrát ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) hozzáadásával (Si/Co = 50 és 20), a vastartalmú minták pedig vasnitrát ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) (Si/Fe = 100, 50, 20 és 10) hozzáadásával készültek. Vas esetén a reagensok hozzáadásának sorrendje módosult, hogy a vas-hidroxidok kiválását elkerüljék:  $C_{16}TMABr$ , víz és etanol oldatához először a TEOS-t adták, majd a vasnitrátot keverték és végül az ammóniaoldatot. A szerves templát eltávolítására a mintát nitrogéngázban 800 K-ig felfűtötték, majd 2 órán át ezen a hőmérsékleten levegőn hőkezelték.

A kialakuló részecskék szerkezete a TEM vizsgálatok és röntgendiffrakciós mérések alapján függ az átmenetifém-tartalomtól. A „klasszikus”, nem gömbszerű szemcsékből álló Si-MCM-41-gyel összehasonlítva az (100) reflexióhoz tartozó d érték növekszik, míg a reflexió szélesedik a gömbszerű Si-os mintánál, az átmenetifém-tartalmú mintáknál ugyanez a tendencia érvényesül a fémtartalom növekedésével. A Si-MCM-41 és Cu-MCM-41 (50)

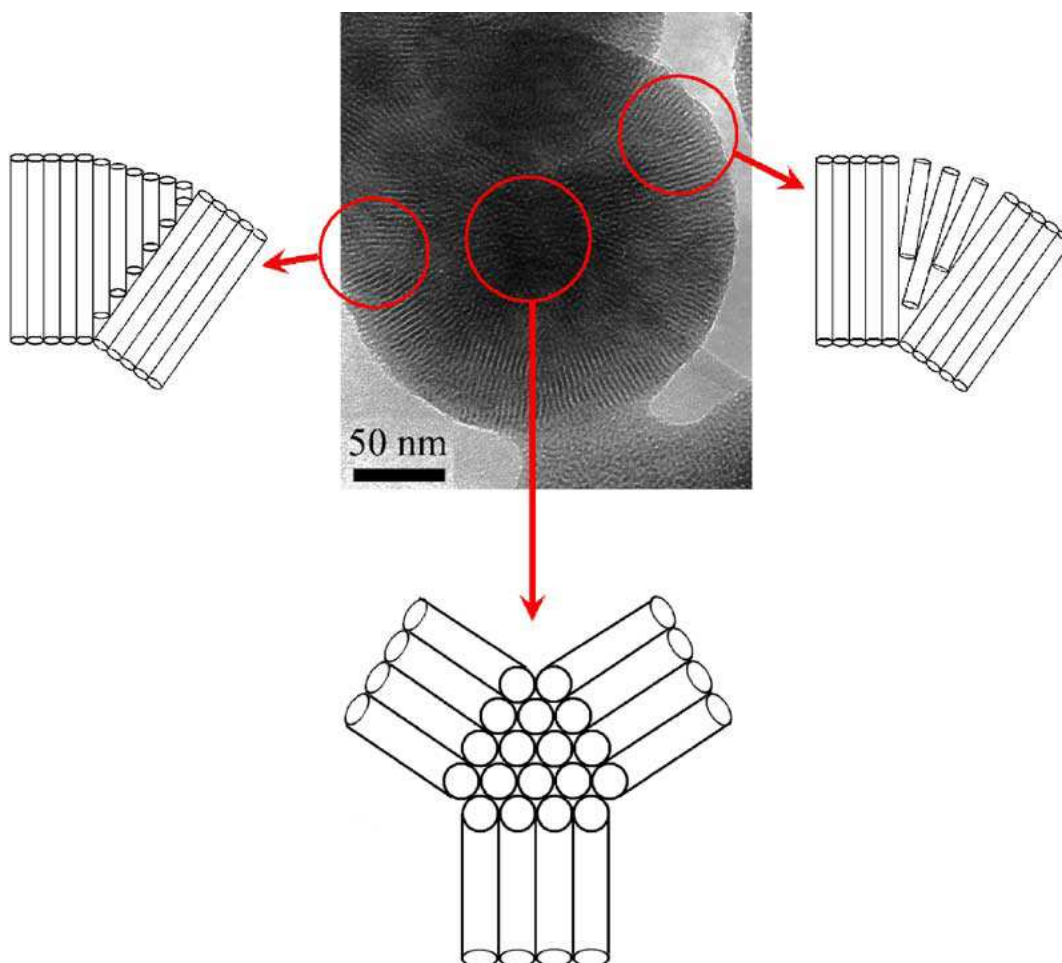
minták főleg gömbszerű szemcsékből állnak (lásd 16. ábra), átmérőjük a 200 – 600 nm-es tartományba esik, pórusszerkezetük jól kivehető. A gömb alak igazolására különböző dőlési szögeknél is vizsgáltam a mintákat, a szemcsék kétdimenziós vetülete a képen egy  $\pm 30^\circ$ -os dőlésszög-tartományban végig lényegében egyforma kör alakú volt (lásd 16.D és E ábra). Ez egyértelműen a szemcsék gömb alakját mutatja. A Fe-MCM-41 (50) mintában csak a szemcsék egy része gömb alakú 150 – 350 nm-es átmérővel, a többi szemcse alakja szabálytalan 80 – 200 nm átmérővel. A nagyobb vastartalmú mintáknak is van valamilyen mezopórusos szerkezete, de ez szabálytalan, csak a legalacsonyabb vastartalom esetén (Si/Fe = 100) látszik a szabályos pórusszerkezet és itt találhatók nagyobb arányban gömbszerű szemcsék.



**16. ábra** MCM-41 minták TEM felvételei: (A) Si-MCM-41, (B) Cu-MCM-41 (50), (C) Fe-MCM-41 (100) és a Cu-MCM-41 egy szemcséje  $0^\circ$ -os (D) és  $30^\circ$ -os (E) dőlési szögnél.

A szemcsék belső szerkezetével kapcsolatban ugyanazt tapasztaltam, mint korábban Pauwels és társai (Pauwels et al 2001), vagyis a gömb egy belső magból és egy külső, vastagabb héjból áll, a héjban a pórusok lokálisan többnyire egymással párhuzamosan és átlagosan sugárirányban állnak (lásd 17. ábra). A belső mag szerkezetére Lebedev és munkatársaihoz hasonlóan (Lebedev et al 2004), de tőlük függetlenül egy köbös, az MCM-

48 szerkezethez hasonló elrendezést feltételeztünk. A Lebedevék által javasolt modellnek megfelelően, a szemcse magjától induló sugárirányú, párhuzamos pórusok alkotta domének jelenlétét én is megfigyeltem. Ezen túlmenően a domének közti átmeneti tartományok szerkezetéről is sikerült képet kapnom. Ezeket is ugyanolyan átmérőjű, de rövidebb pórusok töltik ki. Ezek iránya vagy valamelyik szomszédos domén irányával egyezik meg vagy a két határoló domén irányai közötti átmeneti irányt vesznek fel (17. ábra).



**17. ábra** Gömbszerű MCM-41 részecske pórusszerkezetének modellje TEM felvétel alapján.

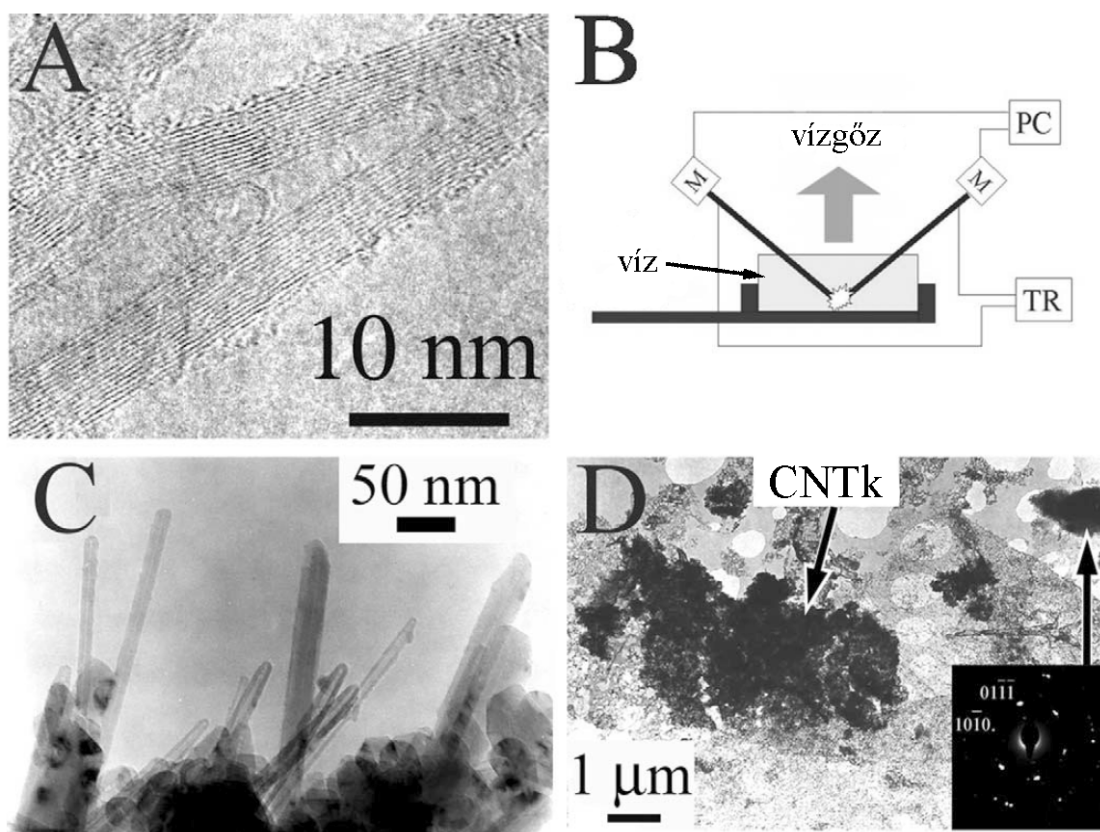
### 4.3. Szén nanocső minták szerkezeti, morfológiai vizsgálata

#### 4.3.1. Víz alatti váltóáramú ívkisüléses módszerrel növesztett szén nanocsövek vizsgálata

Mint korábban láttuk, a jó minőségű, jól grafitizált szén nanocsövek előállítására alkalmas módszerek meglehetősen költségesek és időigényesek. Mind a klasszikus ívkisüléses, mind a lézeres elpárologtatásos módszer vákuumrendszert alkalmaz. A növesztési ciklus végeztével a kamrát fel kell levegőzni, kinyitni, a keletkezett anyagot eltávolítani, majd az új növesztéshez a levegőt újra kiszivattyúzni, a megfelelő légkört beállítani, stb. Ehhez képest egy olcsó alternatívát látszott jelenteni a vízben, illetve általában folyadékban létrehozott ívkisülésen alapuló módszer. Az ötletet Sano és társai cikke adta (Sano et al 2001), ők szén „nanohagymákat” – többfalú, gömbszerű, koncentrikus szén rétegekből álló nanorészecskéket, tulajdonképpen többfalú fulleréneket állítottak elő víz alatt, grafit elektródák közt létrehozott egyenáramú ívkisüléssel. Eredetileg a CNT-ket is ívkisüléssel létrehozott fulleren koromban találta Iijima, ésszerűnek tűnt, hogy esetleg CNT-ket is lehet növesztetni ívkisüléses módszerrel vákuum helyett vízben. Ishigami és társai egy évvel korábban (Ishigami et al 2000) folyékony nitrogénben növesztettek hasonló módon szén nanocsöveket.

Már az első, nagyon egyszerű próbálkozásunk megmutatta, hogy lehetséges CNT-k előállítása ilyen módon. Sőt, szinte minden kísérletben, amikor szén elektródák közt víz vagy más folyadék alatt sikerült elektromos ívet létrehozni, a képződő szilárd anyag CNT-ket is tartalmazott. Első kísérletünkben ismeretlen összetételű, régen vetítógépekben alkalmazott szénpálcákat használtunk, csapvizet és barkácsboltban kapható váltóáramú ívhegesztő készüléket. A vizet tartalmazó üvegcádba kétfelől ferdén toltuk be a szénpálcákat. A rájuk kapcsolt feszültség hatására kialakuló ívkisülésben keletkező koromszerű por a kád aljára ülepedett. Ezt az anyagot TEM-mel vizsgáltam és nagy mennyiségben találtam benne többfalú szén nanocsöveket. Ezek mellett az Ishigami és társai által megfigyelt gömbölyded nanohagymák, kicsit más jellegű, poliéderez formájú, de lekerekített sarkú szén nanorészecskék (ezeket is szokták szén nanohagymáknak nevezni), 1 – 2 mikron körüli méretű szabálytalan grafit szemcsék, valamint kisebb, 10% alatti mennyiségben laza amorf szén aggregátumok (korom) voltak a mintában. A kísérletet később 6 mm átmérőjű nagy tisztaságú grafit elektródák és deionizált víz alkalmazásával megismételtük különböző áramerősségekkel 45 és 85 A között 10 A-es lépésekben, 40 V váltófeszültséget alkalmazva. A képződő anyag összetételét az alkalmazott áramerősség függvényében itt is elsősorban TEM-mel vizsgáltam. Eredményeinket a Chemical Physics

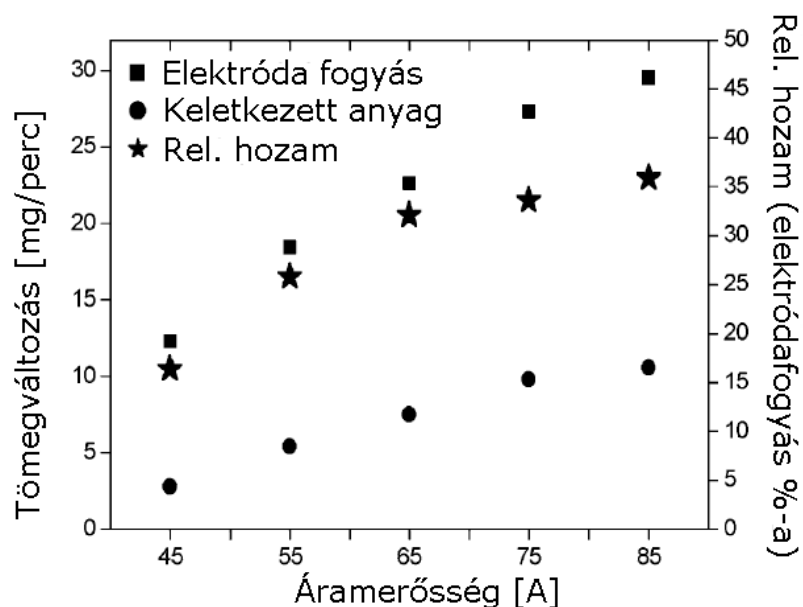
Letters-ben közöltük, ezzel elsőként számolva be szén nanocsövek víz alatti váltóáramú ívkisülésben történő növesztéséről [T6]. A váltóáramú növesztés előnye az egyenáramú módszerrel szemben, hogy a szén nanocsövek nem a katódra nőnek rá, mint egyenáram esetén, a keletkező termék a víz felszínén, a vízben lebegve és az edény alján halmozódott fel.



**18. ábra** A: Víz alatti váltóáramú ívkisüléssel előállított szén nanocső végének nagyfelbontású TEM képe, látható, hogy a belső falak jól grafitizáltak, a külső 2 – 3 réteg viszont szabálytalan. B: a növesztő berendezés vázlata. C: kisebb nagyítású TEM kép egy CNT és szén nanohagyma aggregátum széléről. D: kis nagyítású TEM kép a keletkezett anyagról. Középen és balra a sötétebb szemcse egy CNT/nanohagyma aggregátum, jobb felül a más jellegű sötét szemcse egy grafit részecske, alatta a róla készült határolt területű diffrakciós kép, alul középen, illetve máshol is a halványabb anyag korom.

Ez elvben lehetővé teszi a keletkező anyag folyamatos eltávolítását például a víz áramoltatása és a szilárd anyag kiszűrése segítségével. A folyamatos növesztés másik feltétele a fokozatosan fogyó elektródák pótlása. Ennek érdekében a szénpálcákat egy-egy léptetőmotorhoz rögzítettük és ilyen módon a két elektróda távolságát közel állandó értéken tudtuk tartani. A berendezés vázlata az 18.B ábrán látható. Az ívkisülés így egy-két órán keresztül emberi beavatkozás nélkül fennmaradt.

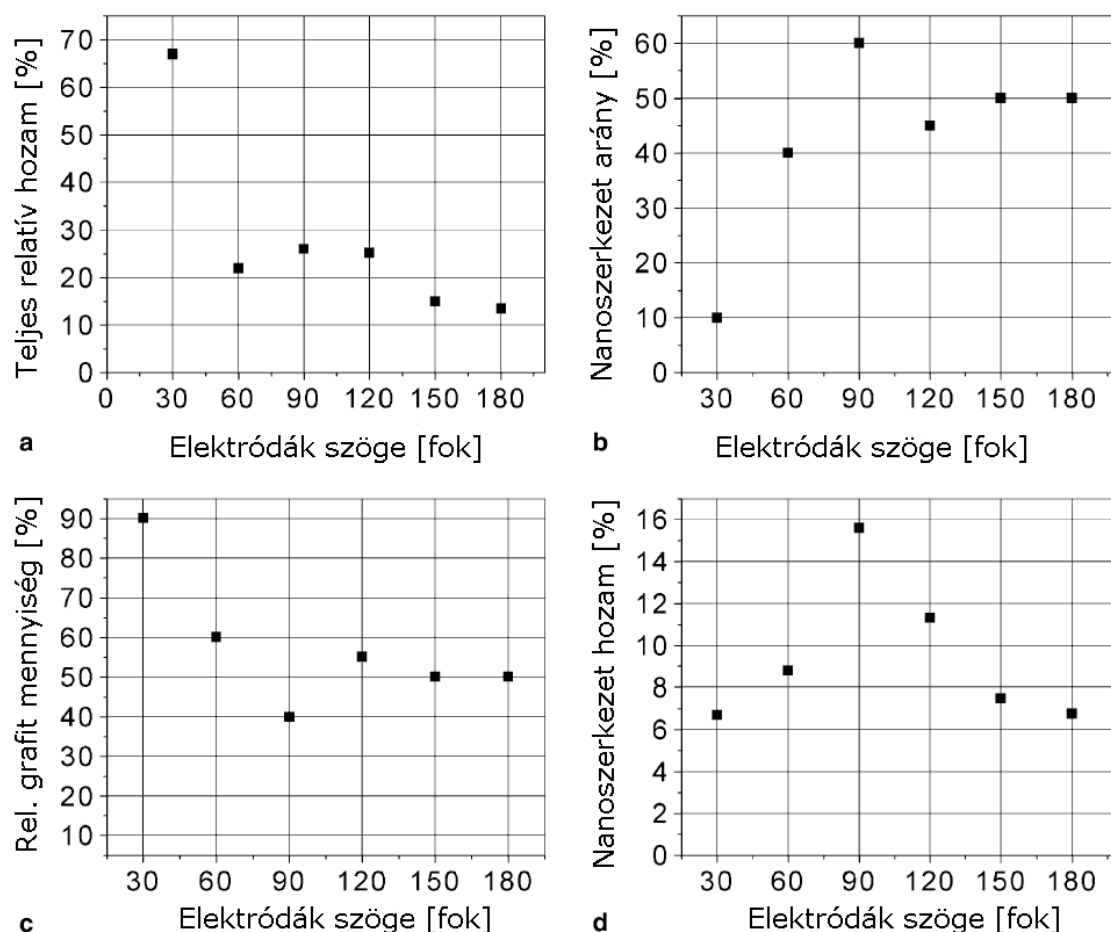
A keletkező, a folyadékból kiszűrt anyag TEM vizsgálatával lényegében ugyanolyan szerkezetű összetevőket találtam, mint a nem tiszta kiinduló anyagok esetén. Így a néhány mikronos grafit szemcsék, több tíz mikronos korom szemcsék mellett szén nanocsövek és a korábban említett poliéderez jellegű szén nanohagymák több mikronos méretű aggregátumai vannak a mintában (18.D ábra). A korábban említett gömbölyded nanohagymák ezekben a mintákban nem voltak megtalálhatók. Megfigyelhető volt, hogy a szén nanocsövek és a poliéderez nanohagymák mindig együtt, aggregálódva fordulnak elő (18.C ábra), míg a grafit és korom szemcsék ezektől elkülönülve. A keletkezett szén nanocsövek jellegzetes „ívkisüléses” CNT-k, egyenesek, jól grafitizáltak, viszonylag rövidek és zárt végűek. A külső egy-két réteg többnyire szabálytalan (18.A ábra). Hosszuk többnyire néhány száz nanométer, kevés az 1  $\mu\text{m}$ -nél hosszabb. Átmérőjük tipikusan a 15 – 40 nm-es tartományba esik. A poliéderez nanohagymák jellemző átmérőjét ennél valamivel nagyobbak, tipikusan 20 – 60 nm köztinek találtam. Előfordulnak átmeneti alakzatok, megnyúlt nanohagymák, illetve nagyon rövid nanocsövek.



**19. ábra** Az elektroda fogyás és a keletkezett (szilárd) anyag tömegének összehasonlítása, illetve a relatív hozam, vagyis a keletkezett anyag tömege az elektroda fogyás %-ában.

A keletkező összes, vízből kiszűrt anyag mennyiségének kvantitatív jellemzését viszonylag egyszerűen, tömegméréssel el tudtuk végezni. Ezt hasonlítottuk a szén elektródák tömegének csökkenéséhez (lásd 19. ábra). Látható, hogy az elektródák fogyása az áramerősségnek, végső soron tehát a teljesítménynek monoton, a lineárisnál némileg lassabban növekvő függvénye volt. A keletkező szilárd anyag lényegesen kisebb tömegű

volt, mint az elektródák fogyása, vagyis a reakcióban részt vevő szén az alkalmazott áramerősségtől függően 65 – 85 %-a légnemű formában, valószínűleg szénmonoxidként vagy széndioxidként távozott. A szárazanyag képződése adott körülmények között kb. 5 – 10 mg/perc sebességgel történt. A keletkezett anyagban jelen levő különböző szerkezetű, de egységesen szén anyagú összetevők elkülönítésére egyszerű módszert nem sikerült találni, ezért ezek arányát a TEM képek alapján becsültem. Az így kapott számértékek a különböző minták összetételére emiatt nem tekinthetők abszolút értelemben pontosnak, de a kirajzolódó tendencia megbízhatóan felismerhető és relevánsnak tekinthető.



**20. ábra** a: A teljes relatív hozam (keletkezett szárazanyag az elektródák tömegcsökkenésének %-ában), b: nanoszerkezetek (CNT és nanohagymák) %-os aránya a szárazanyagban, c: grafit szemcsék %-os aránya a szárazanyagban, d: nanoszerkezetek aránya az elektródafogyás %-ában.

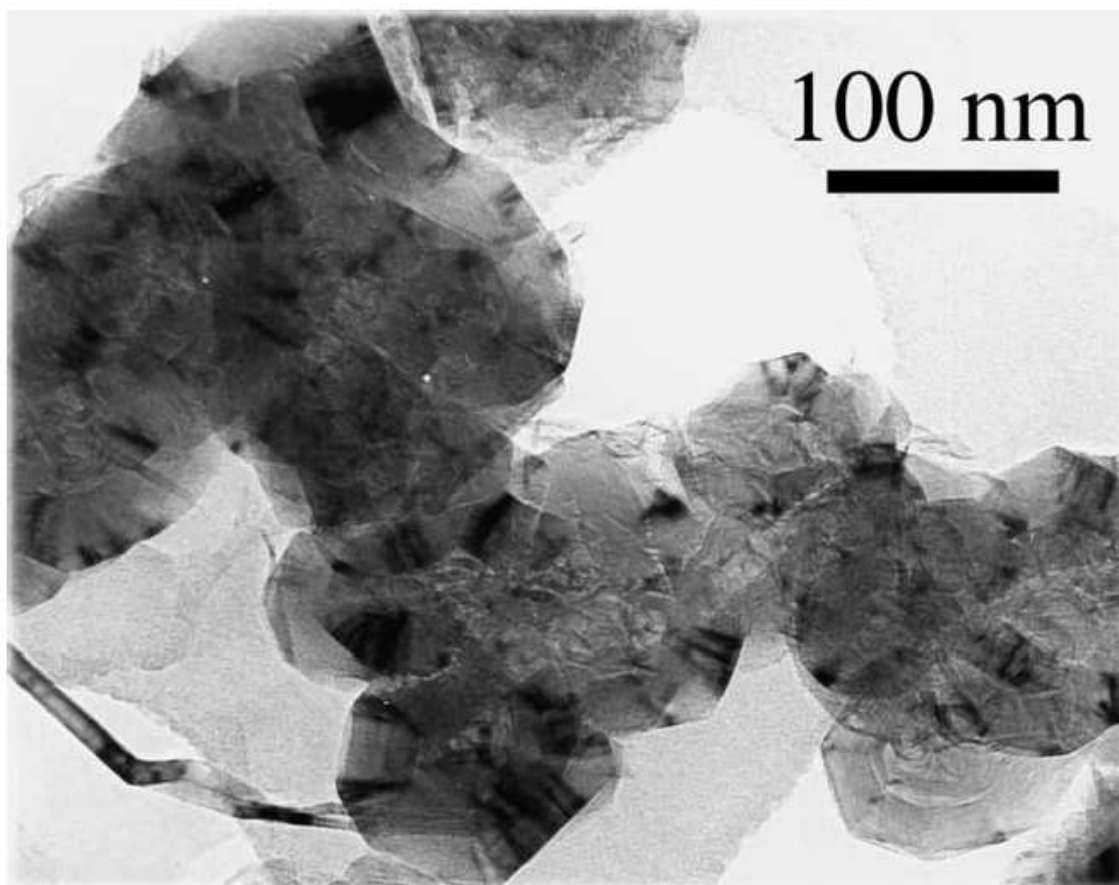
Azt tapasztaltam, hogy a legkisebb, 45 A áramerősséggel készült mintában a legnagyobb a nanohagyma és nanocső aggregátumok aránya, kb. 80%, majd az áramerősség növelésével fokozatosan csökken, a 85 A-es mintában kb. 50%-ig. Persze a korábbiak alapján az egységnyi idő alatt képződő össz mennyiség a nagyobb áramok esetén nagyobb.

A nanocső-nanohagyma aggregátumokon belül a CNT-k arányát kb. 50%-nak találtam – az előállítási körülmények nem befolyásolták ezt az arányt.

Egy következő kísérletsorozatban a nanoszerkezet-hozamnak a növesztési geometriától, konkrétan az elektródák által bezárt szögtől való függését vizsgáltuk [T7]. Ebben az esetben 25 V feszültséggel és 40 A áramerősséggel hoztunk létre és tartottunk fenn váltóáramú ívkisülést víz alatt. A korábban említett nagytisztaságú grafit elektródák által bezárt szöget  $30^\circ$ -tól  $180^\circ$ -ig változtattuk  $30^\circ$ -onként, a különböző növesztési szögeknél keletkezett anyag tömegét szárítás után megmértük és összehasonlítottuk az elektródák tömegének csökkenésével. E kettő aránya a teljes hozam. A nanoszerkezetek (szén nanocsövek és nanohagymák) arányát a keletkezett szárazanyagban a korábbiakhoz hasonlóan TEM vizsgálat alapján becsültem. Ebben a kísérletsorozatban is az előzőhöz nagyon hasonló összetételt találtam: a poliéderes nanohagymák és a többfalú CNT-k aggregátumokat alkottak, emellett grafit szemcsék és korom volt jelen, de változó arányban.

A 20. ábrán látható, hogy a  $30^\circ$ -os elektródaszög esetén kiugróan magas volt a teljes hozam, de ennek oka az, hogy ebben a mintában a grafit szemcsék aránya nagyon magas. Összességében a nanoszerkezet-hozam a  $90^\circ$ -os minta esetén volt a legmagasabb, becsléseim alapján az elektródák anyagának kb. 16%-a alakult nanohagymákká és nanocsövekké.

A grafit szemcsék eredetének megállapítása céljából más mikroszerkezetű szén elektródákkal is megismételtük a víz alatti íves növesztési kísérletet. A kísérlet motivációját az adta, hogy egy grafit elektróda TEM vizsgálata során kiderült, az nagyon hasonló grafit szemcsékből áll, mint amilyenek a keletkezett szárazanyagban találhatók. Az eltérő elektródákat a TEM vizsgálat alapján főleg poliéderes grafitos szén nanorészecskék és egyéb, szabálytalan grafitos szén alakzatok alkotják. Ezek a szén nanorészecskék hasonlítanak azokhoz a részecskékhez, amelyek a víz alatti íves kísérletekben a nanocsövekkel együtt keletkeznek, de átmérőjük lényegesen nagyobb, 100 nm körüli, ezért jól megkülönböztethetők egymástól. Ilyen, másik fajta elektródákkal is megismételtük a víz alatti íves növesztési kísérletet 25 V feszültséggel, 40 A áramerősséggel és  $90^\circ$ -os elektródaszöggel. A keletkezett szárazanyagban TEM vizsgálattal nem találtunk az előző fajta grafit elektródák esetén nagy mennyiségben megjelenő grafit szemcséket, viszont megtalálhatóak voltak, a korábbi kísérletek grafit szemcséihez hasonló mennyiségben, az előbb említett 100 nm körüli átmérőjű grafitos poliéderes nanorészecskékből álló szemcsék (lásd 21. ábra). Mindezek alapján nagyon valószínű, hogy a víz alatti íves CNT növesztés során az elektródák anyaga jelentős mennyiségben porlódik és összekeveredik a képződő egyéb szerkezetekkel.



**21. ábra** Grafitos poliéderez nanoszemcsék a szén elektróda anyagáról készült TEM felvételen.

Néhány további kísérletet is végrehajtottunk, amelyek nem hoztak áttörést a víz alatti íves CNT növesztés hatékonyságának, szelektivitásának javításában, ezért itt csak röviden említem meg őket. Ezek az eredmények Pethő László diplomamunkájában (BME TTK mérnök-fizikus szak, 2007, témavezetője: Horváth Zsolt Endre) lettek leírva.

Egyrészt megvizsgáltuk, hogy ugyanolyan növesztési geometria esetén váltóáram helyett egyenáram alkalmazásával más összetételt kapunk-e. Arra számítottunk, hogy esetleg egyenárammal stabilabb ívkisülés jön létre és ezáltal csökken az elektródák anyagának porlódása, kevesebb grafitszemcsé kerül a végtermékbe. Másrészt a nanocső-nanohagyma arány eltolása a nanocsövek felé gyakorlati szempontból hasznos lett volna. Sajnos az egyenáramos kísérletek egyik vonatkozásban sem hoztak javulást: a váltóáramos kísérletekhez hasonló arányban találtunk az elektródából származó grafitszemcséket a szárazanyagban és a nanocső-nanohagyma aggregátumok is lényegében ugyanolyanok voltak.

Egy másik ötletünk egyfalú CNT-k íves növesztéséhez kapcsolódott. Ehhez általában szükséges, hogy katalizátort juttassunk a rendszerbe, többnyire valamilyen

átmeneti fém, vagy két fém ötvözetét, keverékét. Ritkított nemesgáz légkörben létrehozott ívkisülésnél a katalizátor bevitelét úgy szokták megoldani, hogy a hengeres anódot hossztengelyével párhuzamosan kifúrják és a furatba fémpor és grafitpor keverékét töltik. Az ívkisülés során az anódból a szénrel együtt a katalizátor fém is párolog. Víz alatti íves növesztéskor ugyanez a módszer feltehetően ugyanúgy alkalmazható, de a vizes közeg lehetőséget ad, hogy más módon juttassunk katalizátort az ívkisülés közelébe. Az elképzelésünk az volt, hogy a növesztés közegéül szolgáló vízben oldunk fel átmenetifém-sókat, így sokkal egyszerűbben és könnyebben szabályozható arányban adhatunk katalizátort a növesztési reakcióhoz. Többféle fémsóval ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  és összehasonlításképpen  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) elvégezve a kísérletet, sajnos egyik esetben sem találtunk a termékben egyfalú CNT-eket, csak a korábban tapasztalt, fentebb leírt szerkezeteket, valamint a megfelelő fém vegyületeiből álló különféle nanoszemcséket. Feltehetően az ívkisülést körülvevő gőzburokba nem jutnak be a folyékony közegből a fémionok elegendő arányban.

Próbálkoztunk nagyfrekvenciás, konkrétan 21 kHz-es váltóárammal is, ebben az esetben sem tapasztaltunk különösebb eltérést a korábbi kísérletek eredményeitől. Valamivel kevesebb CNT képződött a korábbi kísérletek átlagánál, azok viszont nagyobb arányban voltak viszonylag hosszúak.

Egy további kísérletben víz helyett etanol közegben végeztünk növesztési kísérletet. Tiszta etanol esetén észrevehetően megnőtt az amorf szén aránya, külön csomókban is és a nanocső-nanohagyma aggregátumokra tapadva is. A keletkező nanocsövek aránya néhány százalék volt, nem érte el a hasonló paraméterekkel vízben növesztett mintákra jellemző értéket. Jelentősen javult a nanocsövek aránya és minősége, amikor az etanolban ferrocént oldottunk fel (1000 ml 96%-os etanolban 3,7 g-ot). Sok hosszú, kötegekbe rendeződött többfalú CNT-t találtunk a mintában a szokásos szerkezetek mellett, valamint vastartalmú nanoszemcséket. Az amorf szén mennyisége ekkor is jelentős volt.

Végezetül néhány záró gondolat a víz, illetve folyadék alatti ívkisüléssel CNT növesztésről. A módszer iránti kezdeti lelkesedés néhány év után alábbhagyott. Ennek fő oka valószínűleg az volt, hogy bár a növesztési kísérlet egyszerű és olcsó, a termékből a CNT-k már nem választhatók el hatékonyan, hiszen a szén különböző, kémiaiag nagyon hasonlóan viselkedő formáit kéne szeparálni. A klasszikus, ritkított nemesgáz légkörben történő íves növesztésnél több növesztési paraméter van, amelyek optimalizálásával jobb minőségű, tisztább CNT anyag állítható elő, de a teljesen tiszta anyag kinyerése itt is nagy gondot jelent. Márpedig az íves CNT-k jobb minősége, hibamentes szerkezete akkor érvényesülhetne előnyként a gyakorlati alkalmazásokban, ha az anyag nagyon tiszta, szennyezőktől mentes lenne.

4.3.2. Hordozós katalizátoros kémiai gőzfázisú leválasztással (CVD) növesztett egyfalú szén nanocsövek vizsgálata.

Amint a 2.3.4. fejezetben említettem, a CNT-k előállításának leginkább elterjedt módszere a katalitikus CVD módszer, ezen belül is a hordozós katalizátoros eljárások. A különböző típusú, egy-, két-, többfalú, ezen belül különböző átmérőjű, rövid, hosszú, egyenes, esetleg hullámos (pl. Hernadi et al 2001) vagy elágazó szén nanocsövek (pl. Li et al 2001) jó kihozatalú és többé-kevésbé szelektív előállítására is fejlesztettek ki módszereket. A katalizátor-hordozó és a fémek, fémötvözetek megválasztása, a katalizátor-előállítási körülmények optimalizálása, valamint a CNT növesztés paramétereinek finomítása (Kumar & Ando 2010) hatékony eszközöknek bizonyultak sokféle szerkezet előállítási módszerének kidolgozására. Ezen kutatások egyik világviszonylatban is jelentős műhelye volt Prof. B.Nagy János csoportja a Namuri Egyetemen (Faculté Universitaires Notre Dame de la Paix, Namur, Belgium). Megjegyzendő, hogy kutatómunkájuk eredményeként jött létre az egyik jelentős európai CNT gyártó cég, a Nanocyl. 2001-2002 folyamán lehetőségem volt kétszer rövidebb ideig Namurben bekapcsolódni a munkájukba és TEM vizsgálatokkal hozzájárulni egyfalú szén nanocsövek növesztésével kapcsolatos kutatásaikhoz. Néhány mintát az Antwerpeni Egyetem Elektronmikroszkópos Centrumában (EMAT RUCA) is vizsgáltam nagyfelbontású TEM-mel.

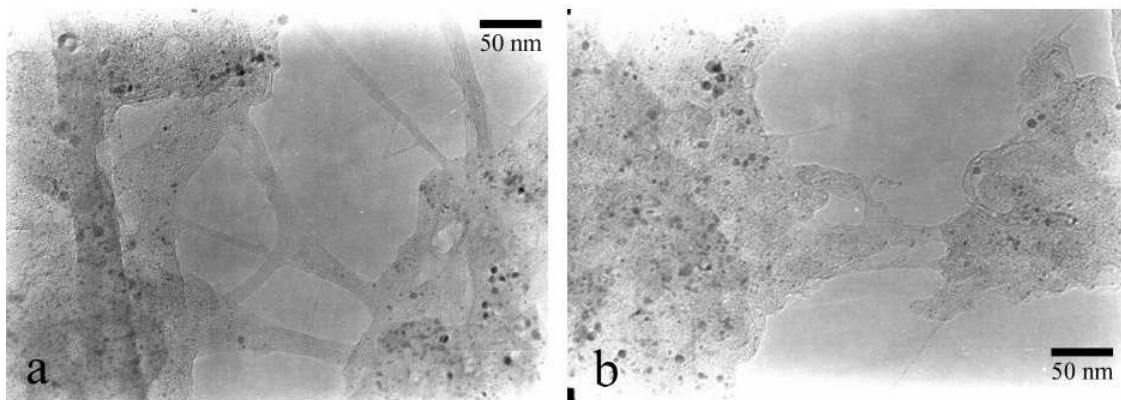
Munkám konkrét célja két növesztési paraméter, a katalizátormennyiség és a növesztési idő optimalizálása volt, általánosabban pedig a CNT-k növekedési mechanizmusának pontosabb megértése az adott kísérleti körülmények esetén [T8, T9]. Hasonlóan a korábban tárgyalt víz alatti ívkisüléses CNT minták vizsgálatához, itt is az tette szükségessé a TEM használatát, hogy a különböző szén szerkezeteket megkülönböztethessük, és mennyiségi becslést adjunk a keletkezett egyfalú CNT-k arányára.

A növesztések egy vízszintes, átáramlásos kvarccső reaktorban történtek 950°C-on magnéziumoxid hordozós kobalt (2,5 súly%) katalizátor alkalmazásával. A szénforrás metán volt, hidrogén vivőgázzal, 75 (CH<sub>4</sub>) és 300 (H<sub>2</sub>) ml/perc gázhozammal. A növesztési hőmérsékletet és a gázösszetételt egy korábbi, ugyanezzel a reaktorral és ugyanilyen katalizátorral elvégzett optimalizációs vizsgálat alapján választottuk meg (Colomer et al 2000). A kísérlet során a kvarccső középső részén elhelyeztük a meghatározott mennyiségű katalizátort egyenletes rétegben. A meghatározott ideig történő növesztés után a mintákat sósavas kezeléssel tisztítottuk. A MgO hordozó előnye, hogy eltávolításához nincs szükség ennél agresszívebb kezelésre. A savas kezelés a MgO hordozó mellett a szénnel nem teljesen fedett fémszemcséket is képes eltávolítani. Két mintasorozatot vizsgáltam, az

egyiknél a katalizátormennyiség változott, 4, 8, 16 és 32 g-ot vizsgáltunk, ezek 1,25; 2,5; 5 és 10 mm rétegvastagságnak feleltek meg. Itt a reakcióidő 15 perc volt. A másik sorozatban a reakcióidő változott 5-től 25 percre 5 perces különbségekkel, a katalizátormennyiség egységesen 32 g volt.

A tisztított mintákat TEM-mel vizsgáltam, nagyrészt az EMAT RUCA JEOL 200CX mikroszkópján. Ehhez etanolos szuszpenziókat készítettem ultrahangozással, majd ezeket lyukas szénhártyával borított réz rostélyokra cseppentettem.

A TEM vizsgálatok alapján minden minta tartalmazott egyfalú szén nanocső kötegeket, de emellett jelentős mennyiségben amorf és grafitos szénből és fém katalizátorszemcsékből álló konglomerátumot is. A SWCNT kötegek összekötik ezeket a konglomerátumcsomókat, de részben vagy egészben amorf szén burkolja a konglomerátumon kívüli részeit is. Kisebb mennyiségben, többnyire a SWCNT kötegekhez tapadva vékony, 2, 3, 4, esetenként 5 falú MWCNT-eket is megfigyeltem. Arányuk nagyságrendileg minden mintában hasonló, kb. 10% volt, de nehéz ennél pontosabban becsülni, mert a kötegekben ritkán különböztethetők meg a SWCNT-ktől. A minták elsősorban az SWCNT kötegek arányában és az amorfszén-borítottság mértékében tértek el egymástól. Példaképpen egy-egy jellemző felvételt mutatok a 22. ábrán, a legmagasabb és a legalacsonyabb SWCNT tartalmú mintáról.



**22. ábra** A legmagasabb és a legalacsonyabb arányban SWCNT kötegeket tartalmazó minták egy-egy jellemző TEM képe. a: 6. minta, katalizátormennyiség:  $m_c=32$  g, reakcióidő:  $t=10$  perc, b: 5. minta, katalizátormennyiség:  $m_c=32$  g, reakcióidő:  $t=5$  perc.

Amennyire ez megállapítható volt, az SWCNT kötegek hossza összemérhető volt az összes mintában, beleértve a legrövidebb reakcióidővel készültet is. Nem közvetlenül az SWCNT-k arányát becsültem a mintákban, hanem a legmagasabb SWCNT tartalmú (6. sz., katalizátormennyiség:  $m_c=32$  g, reakcióidő:  $t=10$  perc) mintához hasonlítottam a többit. Egy abszolút aránybecslés szükségképpen meglehetősen pontatlan lett volna, mivel a

SWCNT kötegek és az amorf szén alapú konglomerátumok nem különülnek el egymástól és nagyon eltér a morfológiájuk. Az alkalmazott módszer, bár nem valamilyen kalibráción, hanem csak „ránézésen” alapul, annyiban megbízhatónak tekinthető, hogy ilyen módon a minták sorba állíthatók az SWCNT tartalmuk szempontjából és így a becslés a növesztési paraméterek optimalizációjához alapul szolgálhat. A TEM vizsgálatok mellett gravimetriás méréseket is végeztünk: a növesztés után meghatároztuk a kvarccsöből kivett anyag tömegét és ezt a behelyezett katalizátor tömegéhez hasonlítottuk. Ezzel jó közelítéssel a keletkezett teljes szénanyag tömegét, illetve a katalizátormennyiséghez viszonyított arányát határoztuk meg. Az első, változó katalizátormennyiséggel végzett kísérletsorozat eredményei az 1. táblázatban, a változó reakcióidővel végzett kísérletsorozat eredményei a 2. táblázatban láthatók.

**1. táblázat.** A keletkezett szénmennyiség, a katalizátormennyiséghez viszonyított aránya, valamint a keletkezett SWCNT-k aránya a legjobb, 6-os mintához viszonyítva különböző katalizátormennyiségek esetén, 15 perc reakcióidőnél.

| minta                       | 1     | 2     | 3     | 4     |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Katalizátor tömege [g]      | 4     | 8     | 16    | 32    |
| teljes szén mennyiség [g]   | 0,31  | 0,53  | 0,92  | 1,58  |
| relatív szén mennyiség      | 0,078 | 0,066 | 0,058 | 0,049 |
| SWNT arány (6-os minta %-a) | 60-70 | 60-70 | 40-60 | 45-65 |

**2. táblázat** A keletkezett szénmennyiség, a katalizátormennyiséghez viszonyított aránya, valamint a keletkezett SWCNT-k aránya a legjobb, 6-os mintához viszonyítva különböző reakcióidők esetén, 32 g katalizátormennyiséggel.

| minta                       | 5     | 6     | 4     | 7     | 8     |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| reakcióidő [s]              | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    |
| relatív szén mennyiség      | 0,015 | 0,053 | 0,058 | 0,070 | 0,068 |
| SWNT arány (6-os minta %-a) | 15-25 | 100   | 45-65 | 60-70 | 60-70 |

Amint az 1. táblázatból látható, a keletkezett teljes szénmennyiség nőtt a katalizátor mennyiségének növekedésével, de a relatív mennyiség csökkent. Hasonlóan, a SWCNT arány is romlott. Feltehetően a gázösszetétel eltérései állhatnak mindkét jelenség mögött, vagyis a katalizátorréteg mélyebb zónáiban a gázkoncentráció távolabb van az optimálistól a metán bomlása és a SWCNT növekedés szempontjából is.

A 2. táblázat adatai alapján egyértelmű, hogy az adott körülmények között a 10 perces reakcióidő volt az optimális a SWCNT növekedés szempontjából. Az összes szénmennyiség relatív aránya is viszonylag kicsi volt az 5 perces reakcióidő esetén, de az SWCNT arány ezen belül még sokkal kisebb. 10 perces növesztés után jelentősen megnőtt a relatív szénmennyiség, nem az eltelt idővel arányosan, hanem jóval nagyobb mértékben. Ezen belül pedig a SWCNT arány is többszörösére nőtt és ebben a mintában érte el a maximumát. Ennél hosszabb reakcióidőknél a teljes szénmennyiség növekedése lelassult, az SWCNT arány is csökkent és egy kisebb értékre állt be. Mindezeket összevetve azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az amorf szén képződése és az SWCNT-növekedés eltérő kinetikát követ. Az SWCNT-növekedést láthatólag egy néhány perces inkubációs szakasz előzi meg, ezután egy viszonylag rövid időintervallumban zajlik le a CNT növekedés nagy része. Az amorf szén keletkezése már az első öt percben is folyik, viszont lassabban cseng le, mint a SWCNT növekedés. A 10 – 15 perc közötti időszakban jelentős mértékű amorfszén-keletkezést kell feltételeznünk, mivel a mintában a CNT arány észrevehetően csökken a 10 perc utáni állapothoz képest. Ekkorra a CNT növekedés már nem, vagy jóval kisebb arányban folyik. A 20 és 25 perc közti szakaszban már lényegében nincs változás, addigra az amorfszén-keletkezés is lecseng.

Fenti megfigyelésekre alapozva további, az SWCNT növekedés mechanizmusát érintő megfontolásokat is tehetünk. Mivel a SWCNT kötegek hossza nem volt jelentősen kisebb a legrövidebb reakcióidővel növesztett mintában sem, a CNT arány növekedése a legrövidebb reakcióidejű mintához képest nagyobbrészt nem a SWCNT kötegek hosszabbodásából, hanem nagyszámú új köteg megjelenéséből származott. Ezek szerint a kötegek egy része már elér egy, a végleges hosszával összemérhető hosszt, mikor a katalizátorszemcsék nagyobb részéből még el sem kezdődött a növekedés. A szemcsék nyilvánvalóan különbözőek, illetve különböző kémiai környezetben vannak a reaktorban, emiatt nem meglepő, hogy az inkubációs szakasz a különböző szemcséknél eltérő ideig tart. Kézenfekvő lenne feltételezni, hogy a fém katalizátorszemcsék fokozatosan telítődnek, majd túltelítődnek szénnel és a CNT ennek a fölös széntartalomnak a felületen történő kiválásával keletkezik. Ha viszont figyelembe vesszük, hogy a fémszemcse csak néhány nanométer átmérőjű, a hasonló átmérőjű SWCNT köteg pedig több mikrométer hosszú, nyilvánvaló, hogy sokszorosan több szén alakítja ki az SWCNT köteget, mint amennyi a

kapcsolódó fémszemcsébe egyszerre be tud oldódni. Ebből következik, hogy a szén nagy része a köteg növekedése közben kerül kívülről a fémszemcse felszínére.

Látható, hogy a teljes szénmennyiség növekedése is lecseng időben. A fémszemcsék felületén lezajló katalitikus bomlás mellett kisebb valószínűséggel nem-katalitikus bomlás is bekövetkezik, ennek hatására amorf szén keletkezik és ez lassan mindent, a katalizátorszemcséket is beborítja, illetve elzárja a gázutánpótlástól. A kísérlet kezdeti és középső szakaszaiban még nagyobb arányban látunk szabad katalizátor- (és katalizátorhordozó) felületet, a kísérlet végére viszont szinte mindent amorf szén borít. Feltehető, hogy a szabad katalizátorhordozó felületén is gyorsabban válik le nem-katalitikus eredetű amorf szén, mint az amorf szén felületén. Ezzel magyarázható, hogy a kísérlet végére jelentősen lelassul a szén további leválása.

Fenti megfigyeléseim felhasználásával, valamint további hasonló kísérleti és irodalmi adatok alapján javasoltunk egy képződési modellt egyfalú szén nanocsövek növekedésére hordozós átmenetifém-katalizátoros CVD módszer esetére [T9]. Ennek kidolgozása nem elsősorban az én érdemem, ezért itt részletesen nem ismertetem. Tömören annyival egészíteném ki a CNT-növekedési modellekről a 2.3.4. Fejezetben írottakat, hogy esetünkben a megfigyelésekkel akkor tudunk összhangban lenni, ha feltételezzük, hogy az SWCNT-növekedés közben a szilárd halmazállapotú katalizátorszemcse felületi rétege van olvadt állapotban. Ekkor, az olvadt rétegben kellően gyors tud lenni a szén diffúziója, emellett magyarázható a szemcsék reakció után tapasztalt gömbszerű alakja. Idézett munkánkban tett megfontolások lényegében ma is érvényesek, annak ellenére, hogy közben eltelt bő tíz év. A CNT-növekedési modellekkel kapcsolatos nyitott kérdések szisztematikus vizsgálatára és megnyugtató lezárására nem került sor azóta sem.

#### 4.3.3. Porlasztásos pirolízis módszerrel növesztett szén nanocsövek vizsgálata

A porlasztásos pirolízisen alapuló CNT növesztési módszer korábban említett előnyös tulajdonságai (lásd 2.3.4. fejezet) közül kétségtávol a növesztési kísérlet egyszerűsége volt a legfontosabb szempont, amiért a szóba jöhető eljárások közül ezzel a területtel kezdtünk el foglalkozni. Nemcsak a növesztőrendszer volt könnyen felépíthető, de nem is igényelt olyan speciális kémiai szakértelmet, tapasztalatokat, mint akár a hordozós katalizátoros eljárások, akár több más lebegő katalizátoros módszer, amelyek robbanásveszélyes gázokat, illetve erősen mérgező fémorganikus vegyületeket alkalmaznak – tipikusan ilyen a vas-pentakarbonil. Kísérleteinket a kolozsvári Prof. Darabont Sándorral és csoportjával közösen végeztük, a mintaelőállítás elsősorban Kolozsvárott, a

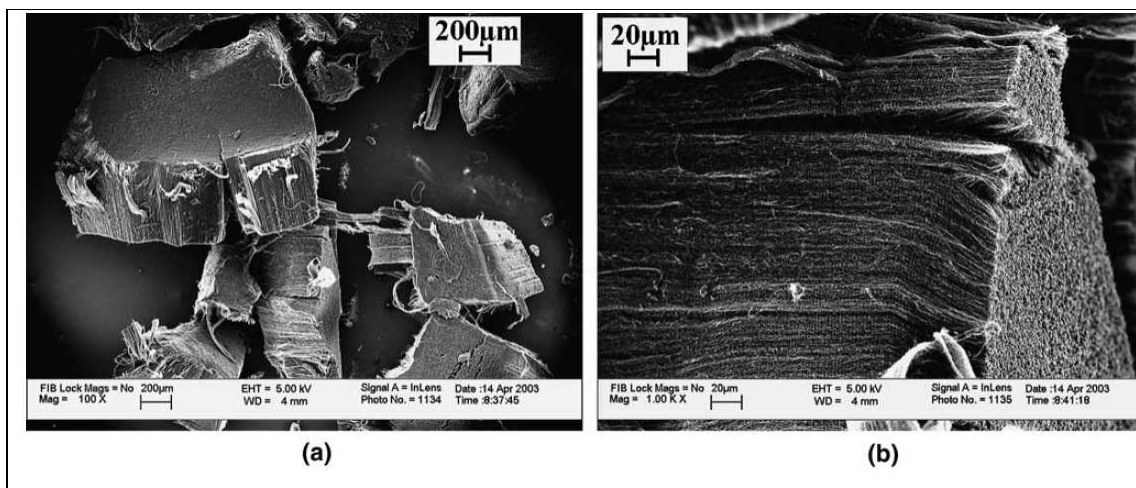
karakterizálás pedig Budapesten történt. Ezen belül az én feladatom itt is a TEM vizsgálatok végzése volt.

A kísérleti összeállítás fő része egy kb. 200 mm hosszú csőkályha volt, ebben helyeztünk el egy 18 mm átmérőjű kvarccsövet. A cső elejéhez egy porlasztó fúvóka csatlakozott, az ezen keresztülrámoltatott argon vivőgáz segítségével porlasztottunk el és juttattunk a kvarccsőbe valamilyen folyékony szénhidrogént és benne oldott metalloct. Az első kísérletek során benzolt és benne oldott ferrocct alkalmaztunk, a továbbiakban pedig ferrocct helyett és mellett nikkelocctnnel és kobaltocctnnel is végeztünk kísérleteket, valamint számos más folyékony szénhidrogénnel, köztük olyanokkal is, amelyek szándékunk szerint a szénatomok mellett más, adalékatomok (kén és nitrogén) beépülését eredményezték a CNT-kbe. A kályha hőmérsékletét 800 és 1000°C közötti adott hőmérsékleten tartottuk az egyes kísérletek során. Az oldatok 0,03 – 0,09 g/ml oldott metalloct tartalmaztak, ezekből 30 – 180 ml/h közti mennyiséget juttattunk a kemencébe 500 l/h áramlási sebességű argon vivőgázzal. A különféle vizsgálatokhoz a kvarccső falán lerakódott laza, könnyen törő, de többnyire öntartó réteg darabkait SEM vizsgálatokhoz közvetlenül felragasztottuk vezető szenes ragasztószalagra, TEM és STM vizsgálatokhoz pedig alkoholos szuszpenziót készítettünk ultrahangos kezeléssel, ezt utána a megfelelő hordozóra, vagyis a TEM-hez lyukas szén hártával borított réz rostélyra, az STM-hez pedig frissen hasított HOPG felületre csöppentettük és rászárítottuk. Az esetek egy részében a mintákat 40 m% töménységű salétromsavban történő 3 órás főzéssel, majd többszöri desztillált vizes öblítéssel tisztítottuk. Tapasztalataink szerint a salétromsavas kezelés hatékonyan eltávolítja a mintákban kisebb-nagyobb arányban található amorf szenet, valamint a fém katalizátorszemcsék nagyobb részét, azokat kivéve, amelyeket grafitos burok vesz körül, illetve amelyek nanocsövek belsejében találhatók.

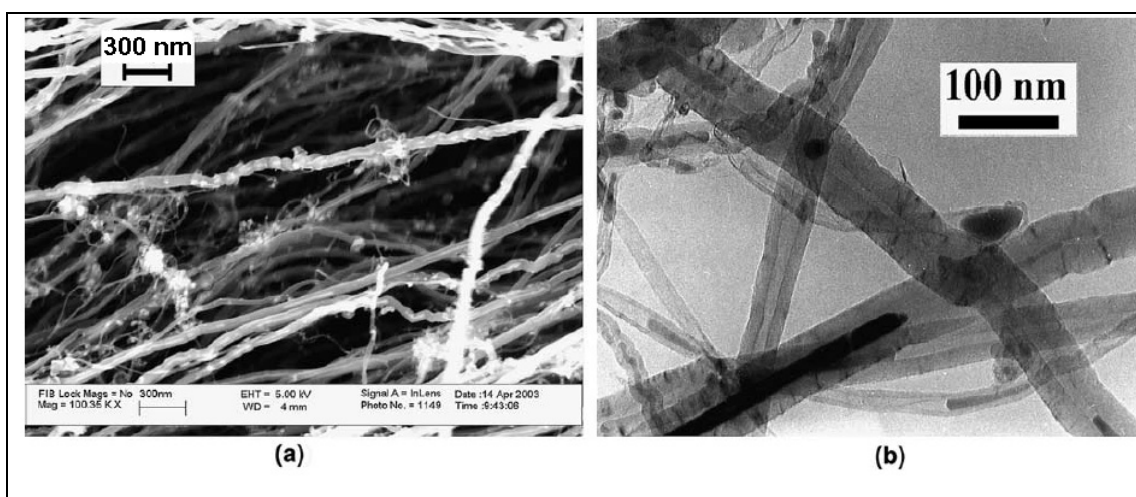
#### 4.3.3.1. Reakcióhőmérséklet, ferrocct-koncentráció és oldathozam változtatása

Az első kísérletsorozatban a CNT-k átmérőeloszlásának függését vizsgáltuk a reakcióhőmérséklettől a 825 – 975 °C hőmérséklettartományban, az oldat ezekben a kísérletekben 0,06 g/ml ferrocct tartalmazott benzolban oldva [T9]. Egy korábbi vizsgálat során (Biró et al 2003) megállapítottuk, hogy 825 °C-on és ez alatti, valamint 975 °C-on és ez feletti hőmérsékleteken nagyon kevés és szabálytalan CNT nő, a köztes hőmérséklettartományban viszont tipikusan egymással párhuzamosan, a felületre merőlegesen álló többfalú CNT-k jól orientált, sűrű, subaszönyeg-szerű réteget találtuk, lásd 23. ábra. A réteget alkotó MWCNT-ket egyedileg vizsgálva láthatjuk, hogy jellegzetes

CVD csövek, sok hibával, eléggé girbegurbák, de az átmérőjük kisebb ingadozásokat leszámítva állandó a hosszuk mentén. Jellegzetes különbség a hordozós katalizátoros CVD módszerrel növesztett MWCNT-khez képest, hogy a belső csatornájuk gyakran részben meg van töltve a katalizátor fémme, esetünkben vassal. Ezek az esetenként többszáz nanométer hosszú nanoszálak a kisebb és nagyobb átmérőjű CNT-kben is megjelennek.



**23. ábra** Porlasztásos pirolízissel növesztett rendezett MWCNT réteg darabkáinak SEM képei. A minta 875 °C-on készült, az alkalmazott oldat 0,06 g/ml ferrocént tartalmazott benzolban oldva és az oldat hozama 60 ml/h volt.

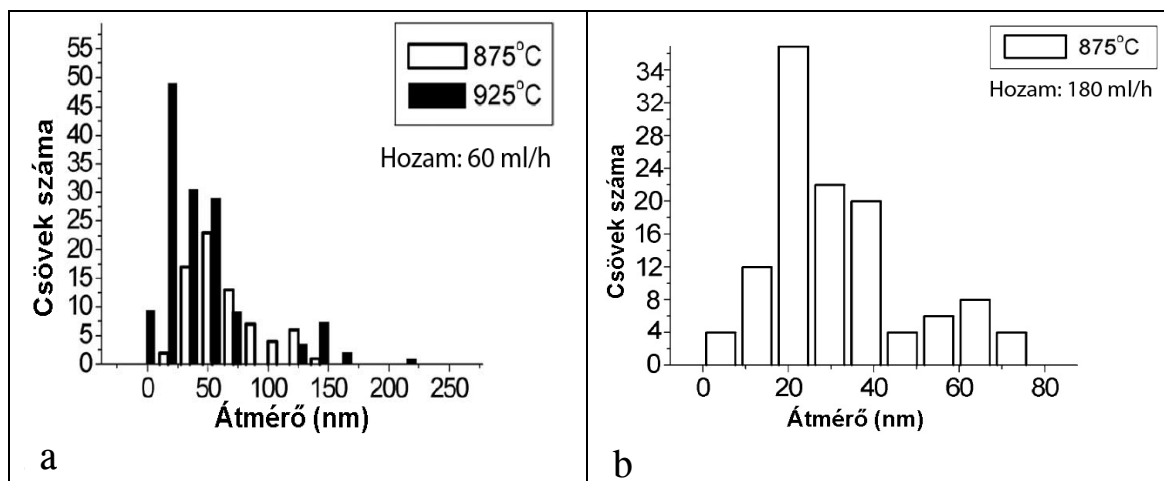


**24. ábra** Porlasztásos pirolízissel növesztett MWCNT-k SEM (a) és TEM (b) képe. A minta 875 °C-on készült, az alkalmazott oldat 0,06 g/ml ferrocént tartalmazott benzolban oldva és az oldat hozama 180 ml/h volt.

A CNT réteg jellegzetességei és a csövek kvalitatív képe meglehetősen hasonlóak voltak a vizsgált reakcióhőmérséklet-tartományban, tapasztaltuk viszont a csövek átlagos átmérőjének hőmérsékletfüggését. Alacsony, 850 °C alatti hőmérsékleten Singh és társai

más prekuzorral és eltérő kísérleti összeállítással kapott eredményeihez hasonlóan (Singh et al 2003) az átmérő növekedését tapasztaltuk.

A 875 és a 925 °C-on 60 ml/h hozammal növesztett minták CNT-inek átmérőeloszlását elemezve (25.a ábra) azt látjuk, hogy a magasabb hőmérsékleten az átlagos átmérő csökken.

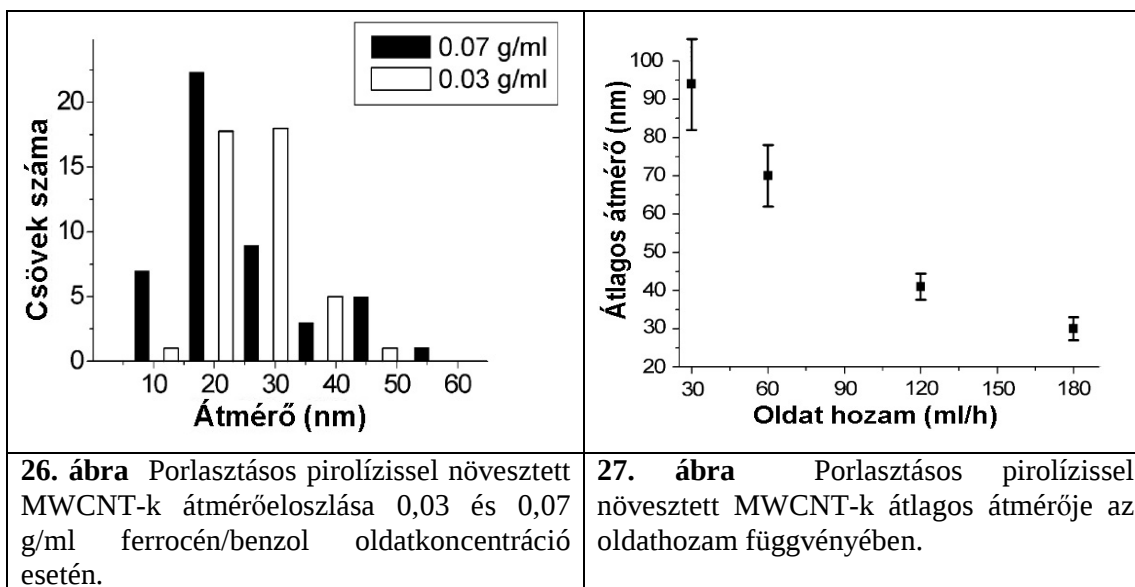


**25. ábra** Porlasztásos pirolízissel növesztett MWCNT-k átmérőeloszlása. Az alkalmazott oldat 0,06 g/ml ferrocént tartalmazott benzolban oldva. a) Növesztési hőmérséklet: 875 és 925 °C, az oldat hozama 60 ml/h, b) Növesztési hőmérséklet: 875 °C, az oldat hozama 180 ml/h.

Alaposabban megnézve a 24.a ábra SEM képét, láthatjuk, hogy a viszonylag párhuzamosan álló, nagyobb átmérőjű CNT-k mellett nagy számban vannak jelen szignifikánsan kisebb átmérőjű, kuszán, rendezetlenül elhelyezkedő, erősebben görbült és többnyire a nagyobb átmérőjű csövekhez kapcsolódó csövek. Ezen kis átmérőjű csövek nagyobb aránya okozza a magasabb hőmérséklethez tartozó minta alacsonyabb átlagos átmérőjét, valamint abban is megnyilvánul a jelenlétük, hogy mindkét átmérőeloszlás bimodális (25. ábra). A 24. ábrán bemutatott, 180 ml/h hozammal 875 °C-on növesztett minta átmérőeloszlásán (25.b ábra) még világosabban látszik, hogy két maximum van, az egyik 20 nm, a másik 60 nm körül, összhangban a 24. ábra képeivel.

A kis átmérőjű csövek eredete valószínűleg egy másodlagos CNT-növekedési folyamat meglétével magyarázható. A pontos mechanizmust nem ismerjük, de az itt következő kvalitatív kép látszik valószínűnek. Kezdetben a ferrocén bomlásából származó vas klaszterek a kvarccső felületén rakódnak le és felületi diffúzió által állnak össze Fe szemcsékké. Ezeknek a szemcséknek a felületén játszódik le aztán az elsődleges CNT növekedés, az MWCNT-k átmérője pedig a Fe szemcsék átmérőjével erős korrelációt mutat (Cheung et al 2002). A kialakuló Fe szemcsék átmérője várhatóan magasabb hőmérsékleten

nagyobb, mivel a Fe részecskék mobilitása a hőmérséklettel nő. A CNT növekedés beindulásával a folyamatosan érkező Fe klaszterek egyre csökkenő valószínűséggel érik el a hordozó felületét.



Ehelyett, bizonyos feltételek teljesülése esetén, a növekvő CNT-k felületén fognak lerakódni és másodlagos CNT növekedést indukálni. Mivel itt valószínűleg eltér a lokális hőmérséklet és esetleg egyéb paraméterek is attól, mint ami a hordozó felületén jellemző, valamint más a felület jellege, várható, hogy ezeknek a másodlagos növekedési centrumként szolgáló Fe szemcséknek más lesz az átlagos átmérője. Nem meglepő tehát, hogy a másodlagosan növekedő CNT-k átlagos átmérője eltér az elsődlegesekétől.

A CNT-k átmérőjének a ferrocén-koncentrációtól való függését kétféle, 875 °C-on 180 ml/h hozammal növesztett minta összehasonlításával vizsgáltunk, melyeknél az oldat koncentrációja 0,03, illetve és 0,07 g/ml volt. Singh és társai már említett cikkükben (Singh et al 2003) egyértelműen azt találták, hogy a csövek átmérője csökken a csökkenő oldatkonzentrációval. Ez összhangban van a fentebb említett megfigyeléssel is, hogy a csőátmérő a katalizátorszemcsék méretével korrelál (Cheung et al 2002). Várható, hogy ha alacsonyabb koncentrációban kerül vas a reakcióterbe, akkor kisebb szemcsék alakulnak ki. Ezekkel szemben esetünkben az az eredmény adódott, hogy a CNT-k átlagos átmérője a 0,03 g/ml koncentrációval növesztett minta esetén nagyobb, mint a 0,07 g/ml-es koncentrációjú minta esetén, lásd a 26. ábrát. Az eltérő viselkedés oka megint a másodlagos növekedésben keresendő: a magasabb koncentrációnál teljesülnek ennek a feltételei és a vékonyabb, másodlagosan nőtt csövek kisebb értékek felé tolják el az átlagot. A 26. ábrán jól kivehető, hogy a 0,07 g/ml-es minta átmérőeloszlása a másodlagos növekedés következtében bimodális, míg a 0,03 g/ml-esé nem.

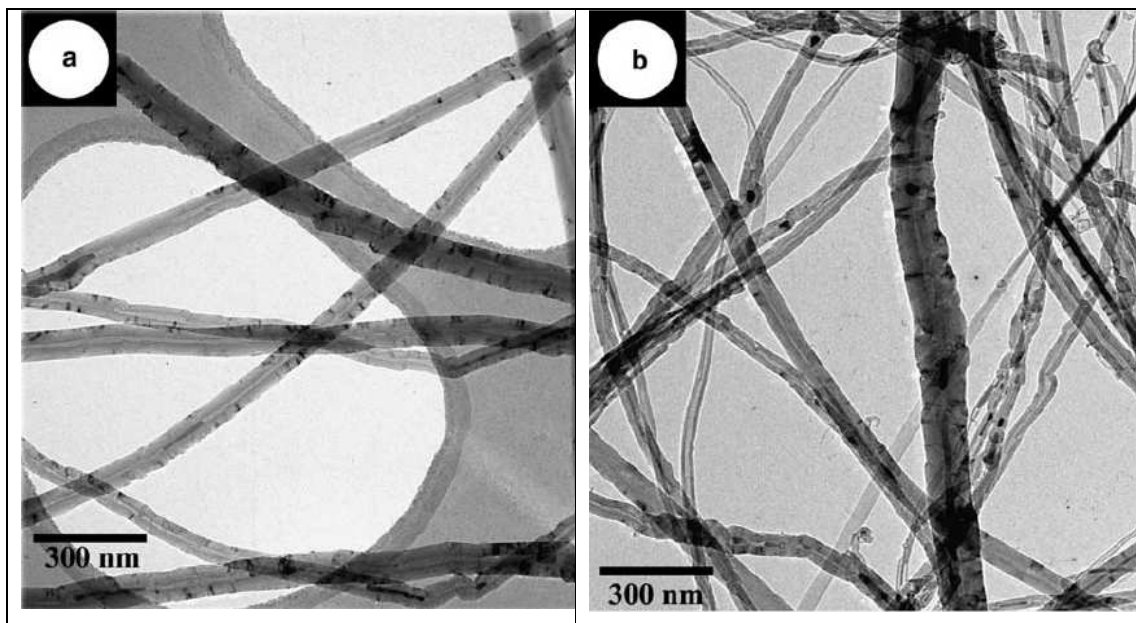
Az oldat hozama szintén befolyásolja a növekedő CNT-k tulajdonságait, például átmérőjüket. A hozamtól való függést 875 °C-on, 0,06 g/ml koncentrációval vizsgáltuk négy különböző hozamértéknél. A kapott eredmények a 27. ábrán láthatók, világosan látszik, hogy a hozam növekedésével a CNT-k átmérője jelentősen csökken, és az átmérőeloszlás keskenyedik. A jelenséget azzal magyaráztuk, hogy a porlasztás során nagyobb hozam esetén kisebb folyadékcseppek alakulnak ki. A magasabb hozam megfigyelésünk szerint a réteg rendezettségét is javítja.

#### 4.3.3.2. Más katalizátorok és szénforrások alkalmazása

A vas mellett a nikkelt és a kobaltot is széles körben és hatékonyan alkalmazzák CNT növesztés katalizátoraként. Feltételeztük, hogy a porlasztásos pirolízises növesztési eljárásban is alkalmazhatók, éppen úgy, mint számos más CVD-jellegű eljárásban. A nikkelocén és a kobaltocén a ferrocénnel izomorf vegyületek, ezek alkalmazásával juttattunk nikkelt és kobaltot a reakcióterbe. Olyan növesztési paramétereket választottunk, amelyek vas esetén hatékonyak bizonyultak. Így 875 °C-on történt a növesztés, az oldat 0,06 g/ml metallocént tartalmazott benzolban oldva és az oldat hozama 60 ml/h volt, 500 l/h Ar vivógázzal [T7]. Mivel a nikkelocén és a kobaltocén rosszul oldódik benzolban, tiszta nikkelocén és kobaltocén esetén maximálisan 0,001 g/ml körüli koncentrációt tudtunk alkalmazni. Ugyanilyen koncentrációval ferrocén oldattal is végeztünk növesztést. Ezeknél a kísérleteknél a CNT hozam alacsony volt, a keletkezett többfalú CNT-k nagy része erősen hibásnak, girbegurbának bizonyult, főleg a nagyobb átmérőjű csövek. A viszonylag kis átmérőjű csövek közt gyakoribb volt az egyenes, kevésbé hibás.

A tiszta ferrocén esetén optimálisnak talált, 0,06 g/ml-eshez közeli, de nikkelocént vagy kobaltocént tartalmazó oldatot végül úgy állítottunk elő, hogy az oldat 0,06 g/ml ferrocént és 0,00105 g/ml nikkelocént vagy kobaltocént tartalmazott. Ezek mellett végeztünk kísérletet kobaltocén-nikkelocén keverékkel is, a lehető legmagasabb koncentrációkkal, amely értelemszerűen sokkal alacsonyabb volt, mint az optimális. A ferrocén-nikkelocén (Fe-Ni) és a ferrocén-kobaltocén (Fe-Co) keverékkel végzett növesztés esetén a viszonylag alacsony nikkelocén, illetve kobaltocén tartalom ellenére észrevehető eltérést tapasztaltunk a tisztán ferrocénnel végzett növesztéssel összehasonlítva.

Megfigyelhető volt a keletkezett CNT-k jobb minősége, vagyis az ugyanolyan paraméterekkel készült tiszta ferrocénes mintához képest több az egyenes, relatíve kevés hibát tartalmazó nanocső. Tisztán ferrocén esetén a csövek kb. 1/3-a volt girbegurba, illetve erősen változó átmérőjű, míg a Fe-Co (28.a ábra) és Fe-Ni (28.b ábra) mintánál egyaránt 20% alatt volt ezek aránya.

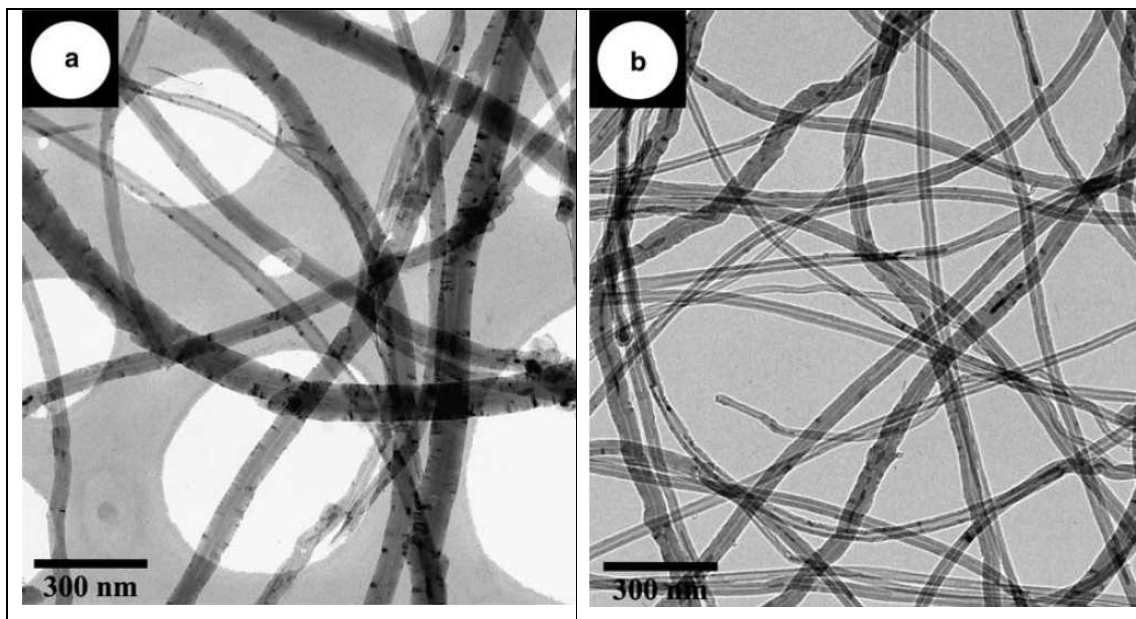


**28. ábra** Porlasztásos pirolízissel növesztett MWCNT-k TEM képe. A minták 875 °C-on készültek, az oldat 0,06 g/ml ferrocént, valamint 0,00105 g/ml (a.) kobaltocént, illetve (b.) nikkelocént tartalmazott benzolban oldva és az oldat hozama 60 ml/h volt.

A Fe-Co mintában a csövek átlagos átmérője 60 nm körüli, 20 és 100 nm közötti, viszonylag keskeny az átmérőeloszlás. A Fe-Ni minta csöveinek átlagos átmérője kisebb, 48 nm körüli, de szélesebb az eloszlás, több a 100-200 nm közötti cső. A tiszta ferrocénes mintával szemben a kisebb átmérőjű csövek túlnyomó része is inkább egyenes, de nem zárható ki, hogy itt is fellépett a korábban említett másodlagos növekedés.

A kobaltocén-nikkelocén keverék esetén az oldat metallocén-koncentrációja messze alatta volt az optimálisnak, a keletkezett termék kevés, nagyon hibás, girbegurba CNT-t tartalmazott, hasonlóan a többi alacsony metallocén-koncentrációval készült mintához.

A fentebb leírt porlasztásos pirolízis módszer folyékony szénforrást feltételez, ebben oldjuk a katalizátorforrásként szolgáló ferrocént, esetleg más fémorganikus vegyületet. Az általunk kezdetben alkalmazott benzolon kívül még több más, szénforrásként szóba jövő, szobahőmérsékleten folyékony és a ferrocént számottevő arányban oldó szénvegyület létezik, ezek közül néhányal növesztési kísérleteket végeztünk, tájékozódó jelleggel. A vizsgált vegyületek közt volt nyílt szénláncú (n-pentán, n-hexán, n-heptán, n-oktán) és gyűrűs, ezen belül aromás (toluol, xilol) és nem aromás (ciklohexán, ciklohexanon) molekulák. Lehetőség szerint ezekben az esetekben is a benzolos kísérletsorozatnál optimálisnak bizonyult kísérleti paramétereket alkalmaztunk: 875 °C-on történt a növesztés, az oldat hozama 60 ml/h volt, 500 l/h Ar vivőgázzal.



**29. ábra** Porlasztásos pirolízissel növesztett MWCNT-k TEM képe. A minták 875 °C-on készültek, az oldat 0,06 g/ml ferrocént tartalmazott (a) xilolban, illetve (b) n-oktánban oldva és az oldat hozama 60 ml/h volt.

A ferrocén oldékonysága csak toluol és xilol esetén éri el a benzolnál használt 0,06 g/ml-t, ezeknél ilyen koncentrációt, a többi vegyületnél a rájuk jellemző maximális, 0,02 – 0,05 g/ml közti értéket alkalmaztunk. A konkrét értékeket a 3. táblázat tartalmazza.

A benzolhoz leginkább hasonló két aromás oldószer, a toluol és a xilol (29.a ábra) alkalmazásával készült minták TEM vizsgálata azt mutatta, hogy érdekes módon nincs korreláció a molekulák szerkezete és a keletkezett minták jellemzői közt.

Mint ismeretes, a hat szénatomos benzolban minden szénatomhoz egy-egy hidrogén kapcsolódik, a toluolban egy hidrogén helyett, a xilolban két hidrogén helyett metilcsoportot találunk. A benzolos mintához képest a toluolos mintában jóval több a girbegurba, változó átmérőjű cső, csak a CNT-k kb. 1/3-a reguláris. A külső átmérő tipikusan 4 és 80 nm közötti, átlagosan valamivel nagyobb, mint benzol esetén. A xilol két metilcsoportja viszont az egy metilcsoportot tartalmazó toluollal szemben nemhogy tovább rontotta, de egyértelműen javította a minta minőségét és mennyiségét egyaránt. A szabálytalan objektumok aránya 10% alatti, a minta nagyrészt 10 – 100 nm közti egyenes, reguláris csövekből áll, vagyis a csövek átmérője tipikusan valamivel nagyobb, mint a benzol és toluol esetében.

A ciklohexán és a ciklohexanon szintén gyűrűs, de nem aromás molekulák, a hatos gyűrű minden szénatomjához két-két hidrogén, ciklohexanon esetén egyik szénatomhoz egy oxigénatom (ketoncsoport) kapcsolódik.

**3. táblázat** A különböző szénforrás-vegyületeknél alkalmazott ferrocén koncentráció

| szénforrás   | ferrocén koncentráció az oldatban (g/ml) |
|--------------|------------------------------------------|
| benzol       | 0,06                                     |
| toluol       | 0,06                                     |
| xilol        | 0,06                                     |
| ciklohexán   | 0,0533                                   |
| ciklohexanon | 0,0533                                   |
| n-pentán     | 0,0233                                   |
| n-hexán      | 0,03                                     |
| n-heptán     | 0,03                                     |
| n-oktán      | 0,021                                    |

A ferrocén alacsonyabb oldékonysága miatt ennek a két oldószernek az esetében nem az aromás vegyületeknél alkalmazott 0,06 g/ml ferrocén-koncentrációval végeztük a kísérleteket. Az elérhető 0,0533 g/ml koncentráció nem sokkal kisebb, ez egy óvatos összehasonlítást megenged. A TEM vizsgálatok szerint a ciklohexános minta a benzoloshoz hasonlít, sok az egyenes CNT, főleg a kisebb átmérőjűek regulárisak. Nagyobb arányban vannak jelen viszont nagy, 150 – 250 nm átmérőjű egyenetlen, görbébb csövek. Minőségre ez a minta a toluolos és a benzolos közt helyezkedik el. Sokkal rosszabb viszont a ciklohexanonos minta, legfeljebb az objektumok 10%-a reguláris CNT, főleg rövid, erősen görbült objektumok vannak jelen, sok az amorf szén és a grafitos burokkal körülvett katalizátorszemcse.

A lineáris, telített szénláncos oldószerek esetén a ferrocén oldékonysága már lényegesen kisebb, mint a korábban alkalmazott 0,06 g/ml. Ennek ellenére a keletkezett minták minősége összehasonlítható, talán valamivel jobb is, mint a benzolos mintáé. Az alacsonyabb ferrocén-koncentráció viszont kisebb mintamennyiséget eredményezett (tisztítás után). A minták 80% körüli arányban tartalmaznak CNT-ket, emellett szénnel borított katalizátorszemcsék és rövidebb, erősen görbült szén objektumok is előfordulnak. A pentános minta csövei jellemzően viszonylag kis átmérőjűek, tipikusan a 10 – 80 nm-es tartományba esik az átmérőjük. Itt is, mint a többi mintában a kisebb átmérőjű csövek nagyrészt regulárisak, egyenesek. A hexános mintában, de még nagyobb arányban a heptánosban jellemzőek a nagyobb átmérőjű csövek, ezek közt gyakoribbak az egyenetlenek, változó falvastagságúak. A hexános minta CNT-i tipikusan 15 – 120 nm, a heptános mintáé 30 – 150 nm közötti átmérőjűek. Ezekkel szemben az oktános mintában lényegében nem látszanak nagyobb átmérőjű csövek, a jellemző csőátmérő 20 – 40 nm

(29.b ábra). A korábbiakhoz hasonlóan ezek a kis átmérőjű CNT-k túlnyomórészt egyenesek, regulárisak. Ilyen módon az oktán esetében nem érvényesül az a tendencia, amelyet a pentán – hexán – heptán sorozatnál láttunk a nagyobb átmérőjű csövek növekvő arányával. Ennek oka természetesen adódhat az eltérő molekulaméretből, de figyelembe kell venni, hogy oktán esetén a ferrocén-koncentráció csak 2/3-a volt a hexánnál és heptánnál alkalmazottnak. Fentebb már láttuk, hogy a kisebb ferrocén-koncentráció, legalábbis benzol esetén, kisebb átlagos csőátmérőt eredményez.

#### 4.3.3.3. Heteroatomok a grafitos CNT szerkezetben: kén és nitrogén beépülése

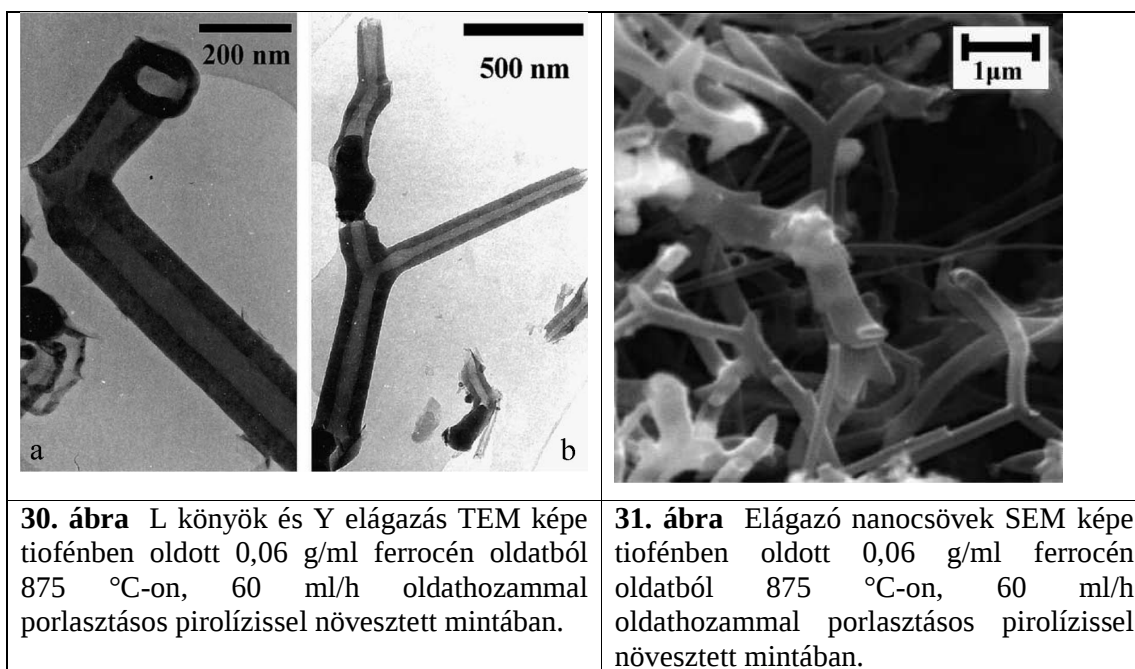
Különféle idegen atomok beépülésének vizsgálatát a grafitos CNT szerkezetbe többféle tudományos szempont is inspirálta a 90-es évek végétől kezdődően. Egyfelől a CNT-k potenciális elektronikai alkalmazása érdekében az adalékolással (a mérnöki zsargonban meghonosodott szóval: dópolással) kapcsolatban kezdődtek sokfelé kutatások, másfelől a szabályos CNT szerkezettől eltérő egzotikusabb struktúrák előállítása, jellemzése, potenciális alkalmazásaik keresése is számos vizsgálatot motivált. Egyrészt, ahogy korábban említettem, elméleti modellek inspirálták ezeknek a szerkezeteknek a keresését, mint a Y és T elágazások (Scuseria 1992, Chernozatonskii 1992, Gothard et al 2004, Bandaru et al 2005), könyökök, spirális szerkezetek, nanokúpok, másrészt kísérletileg figyeltek meg különféle alakzatokat, részben még a szén nanoszálakkal kapcsolatos vizsgálatok során (Iijima et al 1999, Han et al 1998, Zhang et al 2000).

Ezek az alapvetően grafitos, a CNT-kkel szerkezeti rokonságot mutató nanostruktúrák sokféle módon képződhetnek, egymástól akár nagyon távol eső körülmények közt is esetenként hasonló szerkezetek alakulnak ki. Ennek oka nyilván az, hogy a hexagonális rend csak kismértékben bomlik meg, hibák épülnek be, de csak kevés lehetséges változat lesz energetikailag stabil. Heteroatomok bevitele a CNT szerkezetbe szintén hibák beépítését jelenti és a tapasztalatok szerint ilyen módon is elő tudunk állítani egzotikus struktúrákat (Deepak et al 2001, Kim et al 2003).

A porlasztásos pirolízis eljárás módot nyújt idegen atomok bejuttatására a reakcióterbe, anélkül, hogy a módszer egyszerűsége sérülne. Legegyszerűbben olyan heteroatomot tartalmazó szerves folyadék alkalmazásával tudjuk ezt megtenni, amely megfelelő mértékben oldja a ferrocént. A bejutó heteroatomok arányát szabályozni is könnyen tudjuk, ha a heteroatomot tartalmazó vegyületünket tiszta szénhidrogénnel, esetünkben pl. benzollal keverjük megfelelő arányban. A következőkben kén és nitrogén heteroatomokkal végzett kísérleteinkről számolok be. Mindkét esetben olyan aromás

heterociklusos vegyületből indultunk ki, amely a ferrocént jól oldja. Kén esetén az ötös gyűrűs tiofén, nitrogén esetén a hatos gyűrűs piridint alkalmaztuk, a heteroatom a gyűrű egyik szénatomját helyettesíti.

Tiofén esetén az előző fejezetben tárgyalt kísérletekhez hasonlóan 875 °C-on történt a növesztés, a kemencébe tiofénben oldott ferrocént porlasztottunk 0,06 g/ml koncentrációval, az oldat hozama 60 ml/h volt, 500 l/h Ar vivőgázzal, a mintát TEM-mel és SEM-mel vizsgáltuk [T10]. A minta jelentős mennyiségben tartalmazott CNT-szerű szerkezeteket, ezek nagyobb része 10 – 40 nm közötti átmérőjű volt. Kisebb részük ennél lényegesen nagyobb átmérőjű, többszáz nm-es volt, ezek gyakran tartalmaztak L alakú könyököket, Y elágazásokat (lásd 30. ábra). Ezek mellett gyakoriak voltak a szénnel burkolt katalizátorszemcsék is.



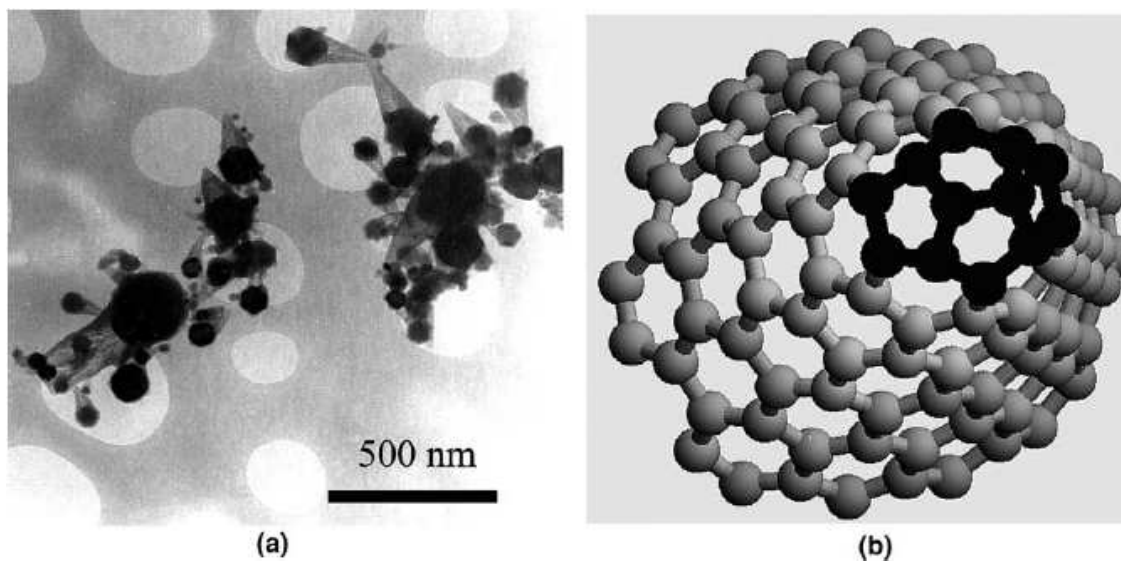
Bár nagy felbontású TEM képek nem készültek ezekről a csövekről, a morfológia alapján valószínűleg többnyire a korábban említett „kúptorony” szerkezet jellemző rájuk. Ezt támasztja alá a 30.b ábra jobb széléig kinyúló cső jellegzetes csúcsos végződése, amely azt jelzi, hogy a grafitsíkok a cső tengelyével hegyesszöget zárnak be. Ennél a mintánál, szemben a korábbi, heteroatomot nem tartalmazó szénforrásból növesztett minták többségével, nem volt tapasztalható, hogy a csövek párhuzamosan, rendezetten állnának, lásd 31. ábra. A 31. ábra SEM képe alapján az is látható, hogy az elágazó CNT-k növekedése valószínűleg egymás közelében történt, egy vagy több kisebb tartományban, míg az egyéb, eltérő morfológiájú alakzatok növekedésének feltételei a reakcióter más részein teljesülhettek. Ennek alapján felvetődik, hogy a tiofénes növesztéskor a növesztési

paraméterek kisebb eltérései is jelentősebben befolyásolják a kialakuló szerkezetek morfológiáját, mint a heteroatomot nem tartalmazó szénforrások esetén. A képződött anyag kvarccsőből való eltávolításakor külön kikapartuk a kimeneti oldalon a kályha vége felé, alacsonyabb hőmérsékletű részen nőtt anyagot, ettől elkülönítve kezeltük a kályha középső, maximális hőmérsékletű részéből származó anyagot, de ezen belül további hely szerinti elkülönítés nem volt. A TEM vizsgálatot megelőző ultrahangos szuszpendálás során a középső zóna különböző részeiből származó anyag keveréke alakul ki, míg SEM vizsgálathoz egy-egy makroszkopikus darabkát egyben tudtunk vizsgálni, ahogy a kvarccső faláról levált. Ehhez hasonló inhomogén hely szerinti növekedésre utaló jeleket más, tiszta szénhidrogénekből történő növesztések esetén nem tapasztaltunk.

A kályha kimeneti oldalán keletkezett minta nagyrészt szénnel burkolt kisebb-nagyobb fémszemcséket tartalmazott, egy részük jellegzetes hatszöges alakú. Ezek egy részéhez szén nanokúpok kapcsolódnak  $35^\circ - 40^\circ$  közötti nyílásszöggel (32. ábra). Ez a nyílásszög megfeleltethető egy olyan, modellszámítások alapján  $38,9^\circ$ -os nyílásszögű optimalizált kúpos szerkezetnek, amely akkor képződhet, ha a hatszöges rácsba négy ötszög épül be egymás mellé (Jaszczak et al 2003).

Piridint nem csak tisztán, de benzollal különböző arányokban keverve is használtunk nitrogéntartalmú szén nanoszerkezetek növesztésére, 0, 5, 25, 50, 75 és 100% piridintartalommal [T11, T12]. Az egyes keverékek 50 ml-ében 3,5 g ferrocént oldottunk (7 mg/ml koncentráció). Ezeket az oldatokat a korábbiakban ismertetett módon porlasztottuk  $875^\circ\text{C}$ -os kemencébe 60 ml/h oldathozammal, 500 l/h Ar vivőgázzal. Felfűtés és lehűlés közben az Ar hozama 50 ml/h volt, az aktív oldat porlasztása akkor kezdődött, amikor a kemence hőmérséklete elérte a kívánt értéket. A különböző kísérletek előtt a kvarccsövet folyssavval tisztítottuk. A kvarccső középső, forró részén képződött koromszerű lerakódást vizsgáltuk, ezt könnyen le lehetett kaparni a kvarccső faláról. A keletkezett anyag egy részét 40 m/m % -os salétromsavban tisztítottuk. Mértük az összes keletkezett anyag tömegét, a tisztítás során elszorított tömegvesztés (lásd 4. táblázat), valamint a mintákon összehasonlító TEM vizsgálatot végeztünk.

A keletkezett minták tömegét tekintve látható, hogy bár nincs egyértelmű tendencia, a nagy piridintartalmú minták tömege a legnagyobb és a piridin nélkül, csak benzolból nőtt mintáé viszonylag kicsi. Ezzel párhuzamosan a tisztítási veszteség is a nagy piridintartalom esetén a legnagyobb, a tiszta benzolból növesztett mintánál viszonylag kicsi. Ez összhangban van azzal, hogy a beépülő nitrogén közelében a szerkezet reaktívabb, kevésbé áll ellen a savas tisztításnak.

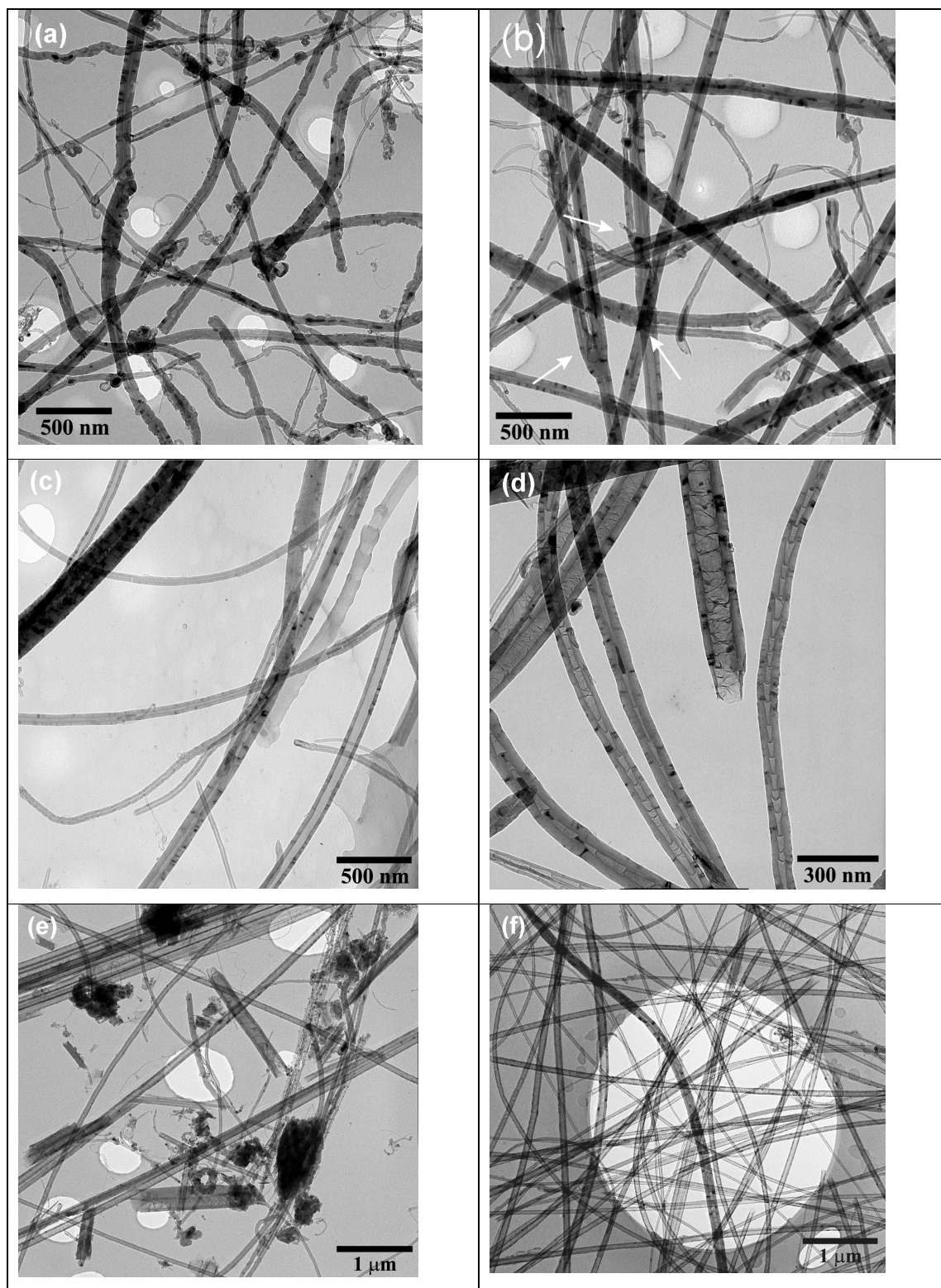


**32. ábra** (a) Hexagonális katalizátorszemcsékre ferrocén/tiofén oldat porlasztásos pirolízise során a kályha kimeneti alacsonyabb hőmérsékletű részén nőtt szén nanókúpok TEM képe és (b) egyfalú, a kísérletileg tapasztaltakkal megegyező nyílásszögű nanókúpok szerkezeti modellje.

**4. táblázat** Piridines mintasorozat mintáinak főbb adatai: a kiinduló oldószer piridintartalma, a keletkezett minta tömege és a tisztítás okozta tömegvesztesség

| Minta | Piridin koncentráció<br>(v/v %) | A keletkezett minta<br>tömege (g) | A tisztítás okozta<br>tömegvesztesség (%) |
|-------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|
| P100  | 100                             | 2,415                             | 31                                        |
| P75   | 75                              | 2,152                             | 20                                        |
| P50   | 50                              | 1,410                             | 14                                        |
| P25   | 25                              | 1,024                             | 24                                        |
| P5    | 5                               | 1,503                             | 20                                        |
| P0    | 0                               | 1,348                             | 18                                        |

A keletkezett minták jellegzetes TEM képei (tisztítás után) a 33. ábrán láthatók. Tiszta benzol esetén (33.a ábra), a korábbi kísérletekhez hasonlóan, a keletkezett MWCNT-k átmérője jellemzően 10 – 80 nm közé esik, átlagosan kb. 20 nm. Minimális arányban előfordulnak 100 nm feletti átmérőjűek is. A csövek egy részének belsejét hosszabb-rövidebb, többnyire néhány száz nm-es szakaszon maradék katalizátoranyag tölti ki. Nem ritkák a részben vagy teljesen hosszban egyenetlen átmérőjű csövek. 5% piridin hozzáadása nem okoz jelentős változásokat a keletkezett nanocsövek morfológiájában (lásd 33.b ábra), a minta összképe hasonló, bár valamivel kevesebb az egyenetlen átmérőjű CNT.



**33. ábra** Porlasztásos pirolízissel, különböző piridinkoncentrációkkal, (a): 0%, (b): 5%, (c): 25%, (d): 50%, (e): 100% (tisztítatlan), (f): 100% (tisztított), növesztett minták TEM képe

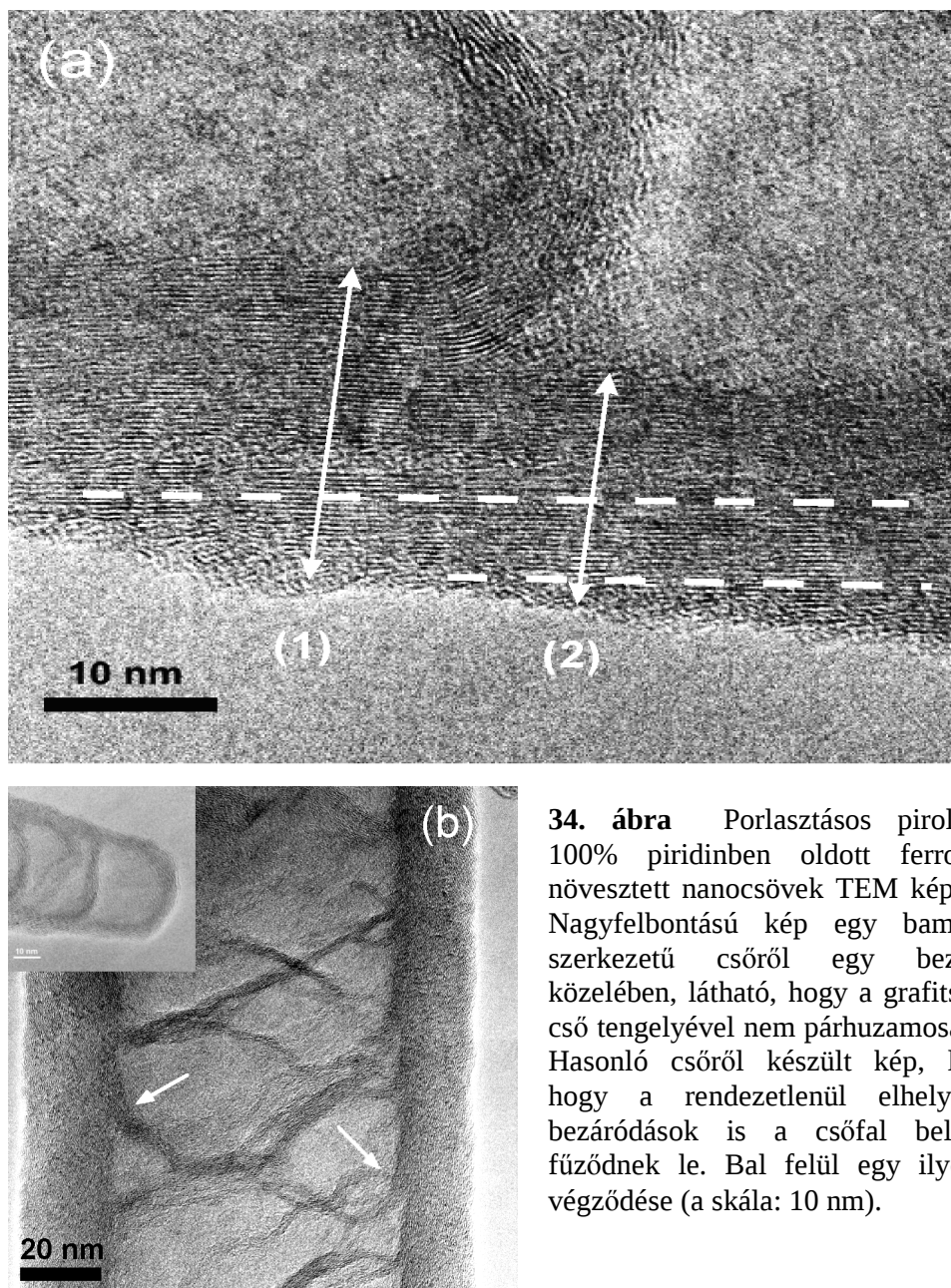
Megfigyelhetők viszont Y-elágazások, jellemzően a nagy, 100 nm körüli átmérőjű CNT-k 1 – 2 %-a elágazik. Az említett ábrán fehér nyilak jelölnek három ilyen elágazást. Az

elágazás után jellemzően a két ág egymással közel párhuzamosan helyezkedik el. Hasonló szerkezeteket a többi mintában nem találtunk. A 25%-os piridinkoncentrációval növesztett mintára (33.c ábra) jellemző, hogy lényegében eltűnnek az egyenetlen átmérőjű, illetve girbegurba csövek. Kevesebb a katalizátormaradékkal töltött cső. Megjelennek viszonylag nagy átmérőjű, egyenes csövek, amelyeknél a belső csatorna átmérője jellemzően nagyobb a teljes átmérő felénél. A piridin nélküli mintában a csövek belső csatornája jellemzően az átmérő 1/3-ánál is keskenyebb. Egyes csövek belső csatornájában vékony falú bezáródások láthatók, ezek esetenként periodikusan jelennek meg. Az ilyen fajta csöveket a szakirodalom bambusz-szerűnek említi. Az 50%-os (33.d ábra) és afeletti piridinkoncentrációjú mintákban jellemzően háromféle típusú nanocsövet találunk: egyrészt viszonylag kisebb átmérőjű bambuszcsöveket kváziperiodikus bezáródásokkal (lásd pl. a 33.d ábra jobb oldalán), másrészt nagyobb átmérőjű bambuszcsöveket rendezetlen belső falakkal, gyűröttnek ható bezáródásokkal (lásd pl. ugyancsak a 33.d ábrán a fentebbi csőtől balra), valamint harmadrészt a fentebb említett nagy belső átmérőjű csöveket bezáródások nélkül. Ezek a típusok nem különülnek el szigorúan, némelyik a hossza mentén haladva átvált másik típusba, esetleg a tiszta benzolos mintára jellemző normál CVD MWCNT-be. A 33.e és f ábra a tisztítatlan és tisztított 100%-os piridinkoncentrációjú minta TEM képét mutatja. A tisztítatlan minta képén jól megfigyelhető, hogy a katalizátoranyag nem csövek belsejében, hanem apró szemcsék formájában van jelen, ezek egy része amorf szénnel konglomerátumokat alkot. A korábban említett háromféle típusú nanocső mellett jelen vannak nagyon rövid, többszáz nm átmérőjű csövek is, ezek hasonlítanak a korábban említett rendezetlen, gyűrött belsejű bambuszcsövekhez, de a tisztítás során a rövidiek eltűnnek, míg a hosszú, nem annyira nagy átmérőjű csövek a tisztított mintában is jelen vannak. A tisztítás során eltűnik az egyéb, rendezetlen szén szerkezetek nagy része is, főleg a hosszú, egyenes falú üres, illetve bambuszcsövek belsejű csövek maradnak.

Nagyfelbontású TEM vizsgálatokat végeztem a 100%-os piridinkoncentrációjú minta néhány nanocsövén (34. ábra). A 34.a ábra egy rendezetlen belsejű bambuszcső nagyfelbontású TEM képe egy bezáródás közelében. A képen alul, nagyjából vízszintesen húzódik az egyik külső fal, ebből kanyarodik fölfelé középen a bezáródás. Látható, hogy mind a cső fala, mind a bezáródás jól rendezett, kristályos grafitszerkezetű. A külső fal grafitsíkjai a cső tengelyével kb.  $8^\circ$ -os szöget zárnak be, vagyis a bambuszcsövek az ún. „kúptorony” típusú szerkezetek közé tartoznak.

Érdekes megfigyelni, hogy a bezáródás grafitsíkjai a csőfal belső oldalán folytatódnak, vagyis a csőfal vastagsága változik, a bezáródás előtt és után eltér. Egy hasonló cső kisebb nagyítású TEM képe látható a 34.b ábrán. Jól látható, hogy a bezáródások rendezetlenül, nem szimmetrikusan helyezkednek el, de mindegyik a csőfal

belső részéből fűződik le. Az ábra bal felső sarkában egy hasonló cső kúpszerű végződése látható, itt is megfigyelhetjük az említett struktúrát. Itt nem mutatok rá példát, de vizsgálataink szerint a nagyobb piridinkoncentrációjú mintákra jellemző fentebb említett három csőtípus közül a harmadik, a vékony falú, egyenes, sima külsejű, bezáródásoktól mentes változat is „kúptorony” szerkezetű.



**34. ábra** Porlasztásos pirolízissel, 100% piridinben oldott ferrocénnel növesztett nanocsövek TEM képei. (a): Nagyfelbontású kép egy bambuszos szerkezetű csőről egy bezáródás közelében, látható, hogy a grafitsíkok a cső tengelyével nem párhuzamosak. (b): Hasonló csőről készült kép, látható, hogy a rendezetlenül elhelyezkedő bezáródások is a csőfal belsejéből fűződnek le. Bal felül egy ilyen cső végződése (a skála: 10 nm).

A piridinkoncentráció növekedése következtében tehát egyértelműen a normál CVD MWCNT-k arányának csökkenése, majd eltűnése, ezzel párhuzamosan a „kúptorony” szerkezetű nanocsövek arányának növekedése figyelhető meg. Ezen csövek növekedési

mechanizmusa talán még kevésbé tisztázott, mint a normál MWCNT-ké, de tehetünk bizonyos megfontolásokat, amelyek egy növekedési modellben figyelembe veendők.

A heteroatomokat nem tartalmazó környezetben növvő „klasszikus” nanocsövekben a grafitos rend maximálisan érvényesül, vagyis a szénatomok hexagonális rendszert alkotnak, igaz, hogy nem síkban, hanem csőhéjakba rendeződve, de minden szénatomnak három legközelebbi szomszédja van. A csőhéjak közti távolság pedig körülbelül a grafit síkjai közti távolságnak felel meg. A görbületből adódó torzulástól (valamint a CVD nanocsöveknél nem ritka szerkezeti hibáktól) eltekintve tehát a szénatomok túlnyomó többsége ugyanolyan környezetben van, mint a grafit esetén, csak a csövek legvégén sérül a hexagonális elrendeződés.

A „kúptorony” szerkezetben, amint a 2.3.2. fejezetben láttuk, szintén grafitos héjakba, csak csonkakúp-palást alakúakba rendeződve helyezkednek el a szénatomok és ezen héjak távolsága itt is körülbelül a grafit síkjai közti távolsággal egyenlő. Ezen csonkakúp felületek viszont el vannak vágva, a csövek külső és belső felületén elhelyezkedő szénatomoknak (lásd 7. ábra) csak két szomszédjuk van. Annak alapján, hogy ilyen szerkezetek a magasabb nitrogéntartalmú prekursorokból növekednek, felvetődik a kérdés, hogy nem a nitrogén stabilizálja-e, illetve teszi energetikailag kedvezővé ezeknek a széleknek a létrejöttét. Ezesetben feltehető, hogy a nitrogén a külső és belső széleken koncentrálódik. A legújabb kísérleti eredmények a külső széleket tekintve ennek ellentmondani látszanak, bár az analitikai módszerek felbontása még mindig nem elég jó a kérdés egyértelmű eldöntésére. Nicholls és társai (Nicholls et al 2015) benzilamin ( $C_6H_5CH_2NH_2$ ) prekursorból növesztett hasonló szerkezeteket vizsgálva STEM berendezés segítségével EELS módszerrel azt tapasztalták, hogy a nitrogén elsősorban a cső közepén a csatornában található, de  $N_2$  gáz formájában. Ezenfelül a  $N_2$  gázétól elkülöníthető kötött állapotú nitrogén jele is a cső közepe tájára koncentrálódott, valamivel szélesebb zónában. A nitrogén kétféle környezetének elkülöníthetősége ilyen felbontással óvatosan kezelendő, de az idézett vizsgálat mindenesetre arra utal, hogy a cső belső falához kötődve nem zárható ki a grafén felületek végződéséhez kötődő nitrogén jelenléte.

A bambuszos bezáródások esetén a grafitos szerkezet folytatódik a csatorna belsejében, így belül nincsenek szélek. Ebből a szempontból tehát a bambuszos szerkezet átmenetet jelent a szabályos MWCNT és az üres belsejű „kúptorony” szerkezet között. Az Y-elágazások esetében csak az elágazás közelében szükséges a hexagonális szerkezetet megtörő hibák beépülése, ebből a szempontból jól magyarázhatónak tűnik, hogy ilyen szerkezetek a legalacsonyabb, 5%-os piridinkoncentráció esetén nőnek. Sajnos a helyzet nem ilyen egyszerű, nem tekinthetjük úgy az elágazó MWCNT-ket, mint a normál MWCNT-k és a bambuszos csövek közötti átmeneti struktúrát a növekvő nitrogéntartalom

által kiváltott, egyre több hibát tartalmazó szerkezetek sorában. Ugyanis a 25%-os és az 50%-os piridintartalmú minta is tartalmaz mind reguláris MWCNT-eket, mind bambuszos szerkezeteket eltérő arányban, elágazó csöveket viszont egyikben sem láttunk. Y-elágazások kialakulásához feltehetően az is szükséges, hogy egy bizonyos pillanatban a növekvő CNT-t „kiizzadó” katalizátorszemcse is kettéváljon, a képződési mechanizmus leírásában erre is magyarázatot kell adni.

Egy másik jelentős különbség a piridin nélküli és a magas piridin-koncentrációval növesztett minták között az, hogy a csövek belsejében található katalizátormaradék mennyisége lényegesen eltér. A „klasszikus” nanocsövek belső csatornájában hosszabb-rövidebb fémszálak vagy szemcsék formájában viszonylag gyakran található katalizátormaradék. Ezek jóval kisebb mennyiségben, de esetenként előfordulnak a kisebb átmérőjű, kváziperiodikus bezáródásokat mutató bambuszos nanoszálakban (ld. 33.d ábra bal alsó sarkánál), illetve lényegében hiányoznak a nagy belső átmérőjű, egyenes falú csövek, illetve a nagy átmérőjű rendezetlen belsejű bambuszos csövek esetén.

#### 4.4. Szén nanocsövek kémiai érzékelési tulajdonságainak vizsgálata

##### 4.4.1. A hibák szerepe szén nanocső rétegek gázérzékelésében

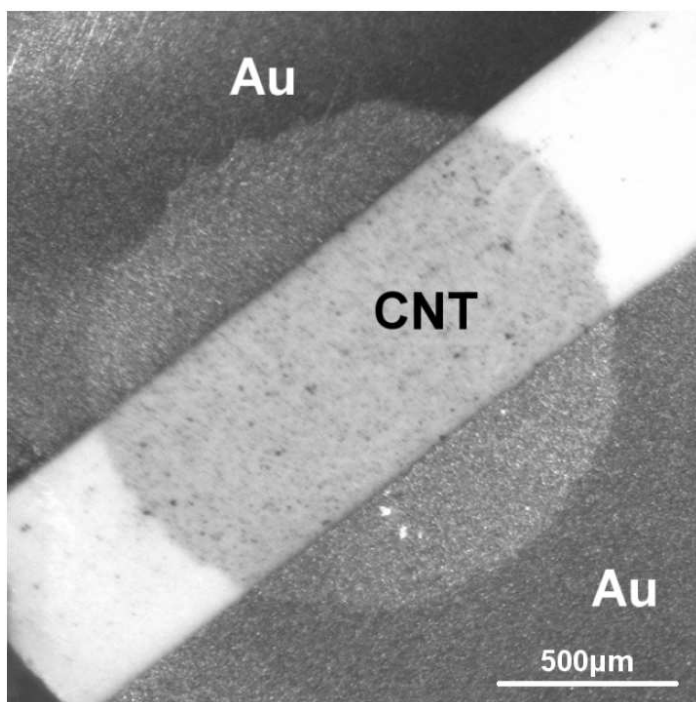
A CNT-ket már nem sokkal felfedezésük után potenciálisan ígéretes elektronikai alapanyagnak tartották, az elektromos tulajdonságaiknak a kémiai környezet változásának hatására történő módosulására azonban nagyjából a 2000-es évtől figyelt fel a kutatóközösség. Így például Collins és társai vékony SWCNT rétegek ellenállásának oxigén hatására történő megváltozását figyelték meg (Collins et al 2000), Kong és társai pedig kontaktált egyedi félvezető SWCNT nanoszálak ellenállás-változását  $\text{NO}_2$  és  $\text{NH}_3$  hatására (Kong et al. 2000). A hordozót kapuelektrodának alkalmazva téremissziós tranzisztort alakítottak ki, amelynek aktív csatornáját egyetlen félvezető SWCNT alkotta. Az ellenállás-változás jelenségét következőképpen magyarázták: az adszorbeálódó gázmolekulák elektront adnak (pl. az  $\text{NH}_3$ ) vagy vonnak el (pl. az  $\text{NO}_2$ ) a nanocsőtől, megváltoztatva ezzel a szabad töltéshordozók koncentrációját és megfelelő kapufeszültség esetén jelentősen más lesz az eszköz vezetőképessége, vagyis érzékelni lehet a gázmolekulák jelenlétét. Már a legelső cikkek beszámolnak róla, hogy szemben a 400 – 600 °C-on működő szokásos, tömbi félvezető kémiai szenzorokkal, a CNT alapú szenzorok szobahőmérsékleten képesek működni, és gyors, akár néhány másodperces válaszidővel képesek reagálni. A jel visszaállása viszont hosszabb időt vagy a molekulák deszorpcióját elősegítő valamilyen energiakioldást igényel, pl. UV besugárzást vagy hőkezelést. A fent leírt mechanizmussal nem magyarázható, de nemcsak félvezető, hanem fémes jellegű egyedi CNT-k és CNT rétegek (ezek általában véletlenszerű hálózatnak tekinthetők) is mutatnak vezetőképesség-változást a kémiai környezet változásának hatására. Így például a szobahőmérsékleten fémesnek tekinthető MWCNT-k és akár SWCNT, akár MWCNT réteg is két ponton kontaktálva alkalmazható gázérzékelésre, persze nem feltétlenül nagy érzékenységgel és többnyire nem szelektív módon. Speciális kialakítással, funkcionálizálással, illetve valamilyen más anyaggal, pl. polimerrel, fémmel, fémoxiddal kombinálva hibrid formában nagy érzékenységgű, szelektív CNT alapú szenzorok hozhatók létre. Egy viszonylag korai összefoglaló cikk a témában Zhang és társai munkája: (Zhang et al. 2008).

A témával az érzékelés szelektivitásának szempontjából kezdtünk foglalkozni 2004-től kezdődően. Nem volt cél nagyon nagy érzékenység elérése, ezért a legegyszerűbb, ellenállásváltozáson alapuló szenzorokat alakítottunk ki és vizsgáltuk a viselkedésüket különféle illékony szerves oldószerek (etanol, acetón, toluol, pentán, xilol, triklór-etilén, butil-acetát, kloroform), valamint ammónia 0,25%-os vizes oldata és vízgőz hatására. Sokféle különböző CNT anyagot vontunk be a vizsgálatba annak érdekében, hogy

felderítsük az esetleges specifikus viselkedéseket, amelyek egyes gőzök szelektív azonosítását tennék lehetővé. A vizsgált CNT anyagok nagyjából egy kiinduló anyagból származtak, ez a kiinduló anyag CVD módszerrel készült MWCNT volt, Prof. Kiricsi Imre csoportja állította elő Szegeden alumina hordozós Co/Fe katalizátor segítségével, acetilén bontásával 850 °C-on. Az anyagot növesztés után nátrium-hidroxid oldatban refluxálták a hordozó eltávolítására, majd tömény sósavban a fémes katalizátormaradék kioldására. Ezeket a lépéseket kétszer megismételték, majd semleges pH eléréséig a mintát desztillált vízzel mosták (Kukovecz et al. 2000). Ebből a kiinduló anyagból részben nedves kémiai, részben mechanokémiai módszerrel funkcionizált anyagok készültek. A nedves kémiai funkcionizálás egy savas oxidálással kezdődött  $\text{HNO}_3$ -ban vagy  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  keverékben, ezzel karboxil ( $-\text{COOH}$ ) funkciós csoportok képződtek a nanocsöveken. A következő lépésben  $\text{SOCl}_2$ -ben kezelték az anyagot, ezzel a  $-\text{COOH}$  csoportok  $-\text{COCl}$ -é alakultak át. Az anyag egy részét ezután még diaminopropánban (DAP) áztatták, ezzel  $-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_3-\text{NHOC}-$  csoportok segítségével CNT–CNT kapcsolatok jöttek létre. A mechanokémiai funkcionizálás golyósmalomban történő őrlést jelentett általában 1 napig, de bizonyos mintáknál 14 óráig, illetve 2 vagy 4 napig. Az őrlés különböző gázok ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{SHCH}_3$  vagy levegő) jelenlétében történt. Az őrlés után az anyagok más kezelést nem kaptak, kivéve a levegőn 1 napig őrlött mintát, ennek egy része  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , majd  $\text{KMNO}_4$  oldatos kezelést kapott. A kiinduló anyag egy része tiszta  $\text{N}_2$  gázban lett hőkezelve 1000 °C-on 1 óráig  $10^7$  Pa nyomáson. A CVD MWCNT minták mellett néhány más módszerrel készült mintát is bevontunk a vizsgálatba, így egy ívkiécsüléses módszerrel He légkörben növesztett majd  $\text{HNO}_3$ -mal tisztított SWCNT, egy szintén ívkiécsüléses módszerrel He légkörben növesztett majd  $\text{HNO}_3$ -mal tisztított MWCNT, valamint egy víz alatti ívkiécsüléses módszerrel növesztett MWCNT mintát (lásd jelen dolgozat 4.3.1. fejezetét). Az SWCNT minta nanocsövei kötegeket alkottak a növesztés során és ebben a formában is maradtak a további kezeléseik és a kísérletek során.

A CNT anyagokból etanolos szuszpenziót készítettünk 1 perces ultrahangozással, egy minta esetén 6 perces ultrahangozással. A szuszpenziókat 400 nm-es lyukátmérőjű polikarbonát membránszűrőn szűrtük át. A szűrőtartó kerámia tölcseren kb. 1,5 mm-es átmérőjű lyukak találhatók. A szuszpenziók szűrésekor a CNT-anyag ezek felett a lyukak felett gyűlt össze nagyjából egyenletes vastagságú 1,5 mm-es átmérőjű kör alakú pöttyöket alkotva a szűrőmembrán felületén. Az anyagvastagság a rétegben alapesetben  $0,6 \mu\text{g}/\text{mm}^2$  volt, de készült néhány minta  $0,06 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ -es anyagvastagsággal is. Ezeket a pöttyöket ezután kontaktusokkal láttuk el: egy megfelelő kialakítású maszkon keresztül a pöttyökre két, kb. 1 x 2 mm-es arany téglalapot párologtattunk úgy, hogy a pötty középső, kb.  $1 \text{ mm}^2$ -es része szabadon maradjon (35. ábra). Ezeket a struktúrákat a továbbiakban röviden

szenzoroknak nevezem. A szűrőmembránból kivágtunk egy szenzort tartalmazó részt és a kémiai érzékelési kísérletekhez egy mechanikus kontaktusokkal ellátott mintatartóba helyeztük.



**35. ábra** Egy CNT réteg pötty szűrőmembránon, bal felső és jobb alsó részén arany kontaktussal.

24-fajta különböző szenzort alakítottunk ki, ezek lényeges tulajdonságai az 5. táblázatban találhatóak. A vizsgált CNT anyagokról és a szenzorok kialakításáról további részletek a témáról megjelent cikkünk tartalmaz: [T13].

A szenzorok ellenállás-változását kétpontos ellenállásméréssel, saját építésű, áramgenerátort és feszültségerősítőt tartalmazó elektronikával vizsgáltuk. Az adatgyűjtésre egy National Instruments PCI-6024E adatgyűjtő kártyát használtunk, ezzel nyolc párhuzamos csatornát tudtunk mérni. Az elkészített szenzorok ellenállása  $100\ \Omega$  és  $10\ \text{M}\Omega$  közé esett. A mérőáram a szenzor ellenállásától függően  $1$ ,  $10$  vagy  $100\ \mu\text{A}$  volt, ezt úgy állítottuk be, hogy a feszültséget jó felbontással tudjuk kiolvasni. A szenzorok I-V karakterisztikája fémes, lineáris jelleget mutatott a vizsgált  $-1 - 1\ \text{mA}$  tartományban, tehát nem függött a mérőáramtól. A mintavételezési frekvencia  $10\ \text{Hz}$  volt. A kémiai környezet változtatását egy  $200\ \text{l/perc}$  kapacitású membránszivattyú segítségével végeztük. A szenzorokat egy üvegcsőben helyeztük el, ennek kimenetéhez csatlakoztattuk a szivattyút. Az üvegcső bemenetén egy hajlékony szilikonső volt rögzítve, ezzel vagy szobalevegőt, vagy a vizsgált illékony anyagok gőzét szívtuk be a szenzorok terébe. Tesztvegyületeinkből  $100 - 100\ \text{ml-t}$  egyforma  $1\ \text{l-es}$ ,  $80\ \text{mm}$  átmérőjű és  $30\ \text{mm}$  nyak-átmérőjű üvegekben helyeztük el. Egy az üvegekre illeszkedő csavaros zárókupakot felül középen

kifúrtunk és a szívócsövünk végét ebbe a lyukba rögzítettük úgy, hogy a cső az üvegbe kb. 3 cm-nyire belelógjon, ha a kupakot az üvegre ráhelyezzük.

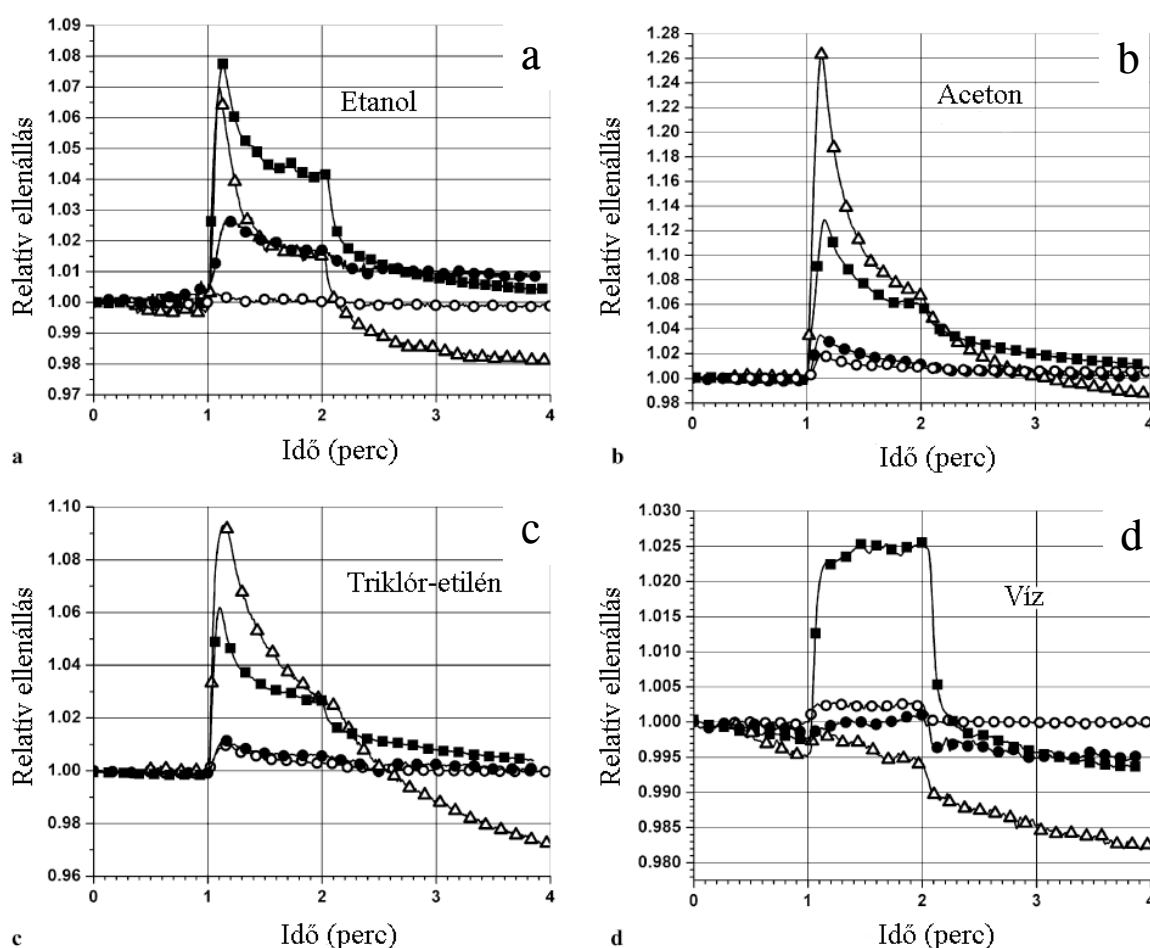
**5. táblázat** A kémiai érzékelési kísérletekben alkalmazott CNT anyagok és szenzorok készítési körülményei

| Minta száma | Leírás                                                                                                  |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| G01         | CCVD MWCNT, tisztítás: NaOH és HCl                                                                      |
| G02         | Ugyanaz, mint G01, majd 3:1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :HNO <sub>3</sub> , SOCl <sub>2</sub> és DAP |
| G03         | Ugyanaz, mint G01, majd HNO <sub>3</sub> és SOCl <sub>2</sub>                                           |
| G04         | Ugyanaz, mint G01, majd HNO <sub>3</sub> , SOCl <sub>2</sub> és DAP                                     |
| G05         | Ugyanaz, mint G01, majd 3:1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :HNO <sub>3</sub> és DAP                     |
| G06         | Ugyanaz, mint G01, majd őrlés NH <sub>3</sub> -ban 1 napig                                              |
| G07         | Ugyanaz, mint G01, majd őrlés Cl <sub>2</sub> -ben 1 napig                                              |
| G08         | Ugyanaz, mint G01, majd őrlés COCl <sub>2</sub> -ben 1 napig                                            |
| G09         | Ugyanaz, mint G01, majd őrlés SHCH <sub>3</sub> -ban 1 napig                                            |
| G10         | Ugyanaz, mint G01, majd őrlés levegőn 1 napig                                                           |
| G11         | Ugyanaz, mint G10, majd H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , és KMNO <sub>4</sub>                           |
| G12         | Ívkisüléssel SWCNT, köteges, He-ban növesztve, tisztítás: HNO <sub>3</sub>                              |
| G13         | Ívkisüléssel MWCNT, He-ban növesztve, tisztítás: HNO <sub>3</sub>                                       |
| G14         | Víz alatti ívkisüléssel MWCNT                                                                           |
| G15         | Ugyanaz, mint G0, 6 perces ultrahangozás                                                                |
| G16         | Ugyanaz, mint G01, majd őrlés NH <sub>3</sub> -ban 4 napig                                              |
| G17         | Ugyanaz, mint G01, majd őrlés NH <sub>3</sub> -ban 2 napig                                              |
| G18         | Ugyanaz, mint G04, vékonyabb réteg                                                                      |
| G19         | Ugyanaz, mint G07, vékonyabb réteg                                                                      |
| G20         | Ugyanaz, mint G08, vékonyabb réteg                                                                      |
| G21         | Ugyanaz, mint G13, vékonyabb réteg                                                                      |
| G22         | Ugyanaz, mint G01, majd őrlés NH <sub>3</sub> -ban 14 óráig                                             |
| G23         | Ugyanaz, mint G01, majd őrlés H <sub>2</sub> S-ben 14 óráig                                             |
| G24         | Ugyanaz, mint G01, majd hőkezelés: 1000 °C, 1 óra, 10 <sup>7</sup> Pa N <sub>2</sub> gázban             |

A mérés során először 60 s-ig szobalevegőt szivattyúztunk a rendszeren keresztül, majd a kupakot a cső végével az üveg szájára helyeztük és 60 s-ig levegő és az aktuális gőz keveréke áramlott át a rendszeren. Ezután eltávolítottuk a cső végét az üvegről és ismét szobalevegő áramlott át a rendszeren további 3 percig. Az üvegek kupakját közvetlenül azelőtt távolítottuk el, mielőtt a mérés során a szívócső végét belehelyeztük. Az üvegek mérés előtt legalább egy órát lezárt állapotban voltak, így feltehető, hogy a folyadék felett az üvegben telített gőz volt jelen. A különböző vegyületek telített gőzének parciális

nyomása, illetve párolgási sebessége eltérő, ezért egymással nem hasonlíthatók össze kvantitatíve a különböző gőzök esetén kapott görbék. Emellett a mérés során a gőzkoncentráció nem volt állandó, de ugyanazon gőz esetén feltehetően ugyanúgy változott, mivel a körülmények ugyanazok voltak. Így a különböző szenzorokkal ugyanazon gőz jelenlétében végzett méréseket van értelme összehasonlítani.

A legtöbb gőz esetén a mérés után 5 – 10 perc várakozás után egy másik gőzre kapott görbe jó közelítéssel megegyezett az adott gőzre többórás várakozás után kapott görbével. Kivétel az ammónia, azután legalább egy órát várakozni kellett másik mérés kezdése előtt. Néhány mintán 100-nál több mérést is végrehajtottunk, de nem tapasztaltuk a minták degradációját.



**36. ábra** A G24 (o), G01 (•), G02 (■) és G19 (Δ) szenzor relatív ellenállás görbéje áramló etanol (a), aceton (b), triklór-etilén (c) és víz (d) gőzének hatására. 0 – 1 és 2 – 5 perc közt szobalevegő, 1 és 2 perc közt a megfelelő gőz került a szenzorokra.

A szenzorok viselkedésének illusztrálására a 36. ábrán bemutatom négy szenzor (G24, G01, G02 és G19) válaszát négy gőzre (etanol, aceton, triklór-etilén és víz), a gőzöknek a szenzorok terébe történő áramoltatása a fentebb leírt eljárással és időzítéssel

történt. Az ábrán bemutatott relatív ellenállás az aktuális és a kezdeti időpillanatban, szobalevegőn mért ellenállás hányadosa. Látható, hogy az első percben (tisztá szobalevegő átáramlása esetén) legtöbb esetben csak kis ellenállás-változás történt. A gőz bevezetésével a görbék hirtelen ellenállás-emelkedést mutatnak és néhány, általában 10-nél kevesebb másodperc alatt érik el a maximumukat. Mivel a légkör cserélődése valamivel több, mint 3 l/s sebességgel történik, a szenzorok reakcióideje is körülbelül néhány másodpercre tehető. Az összes mért válaszgörbe bemutatása helyett hely hiányában az ellenállásértékek maximális százalékos növekedését mutatom be táblázatos formában (6. táblázat) az összes vizsgált szenzor/gőz párra, egész értékre kerekítve.

**6. táblázat** A vizsgált szenzor/gőz párokhoz tartozó maximális relatív ellenállás-változás százalékban

| Minta | Etanol | Aceton | Toluol | Víz | Pentán | Xilol | Triklór-<br>etilén | Butil-<br>acetát | Ammónia<br>0,25% | Kloroform |
|-------|--------|--------|--------|-----|--------|-------|--------------------|------------------|------------------|-----------|
| G01   | 2      | 3      | 0      | 0   | 4      | 0     | 1                  | 0                | 3                | 1         |
| G02   | 10     | 10     | 1      | 3   | 8      | 1     | 5                  | 1                | 23               | 2         |
| G03   | 2      | 0      | 0      | 0   | 3      | 0     | 0                  | 0                | 0                | 2         |
| G04   | 3      | 3      | 1      | 0   | 5      | 1     | 2                  | 0                | 4                | 1         |
| G05   | 5      | 10     | 1      | 1   | 17     | 1     | 4                  | 1                | 5                | 2         |
| G06   | 8      | 14     | 2      | 0   | 14     | 1     | 4                  | 1                | 1                | 3         |
| G07   | 7      | 17     | 2      | 0   | 15     | 1     | 4                  | 1                | 0                | 4         |
| G08   | 10     | 10     | 0      | 0   | 13     | 0     | 4                  | 0                | 8                | 5         |
| G09   | 6      | 15     | 4      | 0   | 5      | 2     | 5                  | 1                | 2                | 7         |
| G10   | 5      | 7      | 1      | 0   | 7      | 1     | 3                  | 1                | 4                | 3         |
| G11   | 6      | 11     | 1      | 3   | 16     | 0     | 7                  | 1                | 16               | 1         |
| G12   | 6      | 9      | 1      | 9   | 1      | 1     | 7                  | 2                | 160              | 1         |
| G13   | 11     | 12     | 4      | 0   | 12     | 3     | 7                  | 1                | 6                | 9         |
| G14   | 11     | 38     | 4      | 0   | 5      | 2     | 13                 | 3                | 8                | 14        |
| G15   | 10     | 17     | 1      | 2   | 6      | 1     | 6                  | 1                | 10               | 3         |
| G16   | 9      | 9      | 1      | 7   | 7      | 1     | 7                  | 1                | 28               | 1         |
| G17   | 10     | 13     | 1      | 2   | 7      | 1     | 5                  | 1                | 8                | 3         |
| G18   | 5      | 8      | 2      | 0   | 5      | 1     | 3                  | 1                | 3                | 3         |
| G19   | 6      | 26     | 7      | 0   | 6      | 3     | 9                  | 2                | 1                | 12        |
| G20   | 9      | 18     | 3      | 0   | 8      | 1     | 5                  | 1                | 5                | 4         |
| G21   | 11     | 22     | 2      | 1   | 10     | 2     | 6                  | 2                | 5                | 5         |
| G22   | 2      | 4      | 2      | 0   | 2      | 1     | 3                  | 1                | 1                | 4         |
| G23   | 2      | 4      | 2      | 0   | 2      | 1     | 2                  | 1                | 1                | 4         |
| G24   | 0      | 1      | 0      | 0   | 1      | 0     | 1                  | 0                | 1                | 0         |

Elmondható, hogy minden szenzor reagált minden gőzre, de jelentős különbségek mutatkoztak a válaszjel amplitúdójában. Az is látható, hogy a jelek nagysága és a folyadékok illékonysága közt van valamilyen korreláció, így etanolnál, acetonnál, pentánnál nagyobb értékeket látunk, mint toluolnál, xilolnál, butilacetátnál. Viszont nagyok az egyedi eltérések, bizonyos szenzorok egyes gőzökre kiugró, másokra viszont átlag alatti értékeket adnak. Összességében tehát a szenzorok érzékenysége egy adott gőzre valóban függ a szenzor CNT anyagától.

Elmondható, hogy minden szenzor reagált minden gőzre, de jelentős különbségek mutatkoztak a válaszjel amplitúdójában. Az is látható, hogy a jelek nagysága és a folyadékok illékonysága közt van valamilyen korreláció, így etanolnál, acetonnál, pentánnál nagyobb értékeket látunk, mint toluolnál, xilolnál, butilacetátnál. Viszont nagyok az egyedi eltérések, bizonyos szenzorok egyes gőzökre kiugró, másokra viszont átlag alatti értékeket adnak. Összességében tehát a szenzorok érzékenysége egy adott gőzre valóban függ a szenzor CNT anyagától.

A görbék lefutása hasonlóan mondható a szerves oldószerek esetén, vagyis, mint a 36. ábrán az aceton, etanol és triklór-etilén példáján is látható, a gőz megjelenésekor egy nagy csúccsal indulnak, ezt gyors, de egyre csökkenő mértékű esés követi. A gőz levegőre cserélésekor ismét egy gyors esés következik, majd a kiinduló (sőt, a G19 szenzor esetén annál alacsonyabb) értékhez tartanak. A görbék jellege általában ilyen az összes szerves oldószer esetén minden szenzornál, legalábbis ahol elég nagy a jel, hogy ezt meg lehessen ítélni. Ez a görbealak feltehetően a gőzkoncentráció változását követi: a lezárt üvegben kialakuló telített gőzkoncentráció meredeken csökken, amikor elkezdjük kiszivattyúzni, de a folyamatos párolgás miatt nem csökken nullára, amíg ki nem húzzuk a szívócsövet az üvegből. A víz esetén más jellegűek a görbék: a gőz megérkezését követő kezdeti gyors emelkedés után viszonylag lassú a változás, majd a tiszta levegőre való váltáskor a felfutáshoz hasonló gyorsaságú csökkenést látunk (36.d ábra). Ez a görbealak valamilyen telítési jelenségre utalhat, egy viszonylag kis gőzkoncentráció elérése után a jel nem nő tovább, de nem is csökken lényegesen, amíg a koncentráció nem tér vissza kisebb értékre. Látható, hogy a vízre kevés szenzor érzékeny. Az ammónia esetén hasonló viselkedést tapasztalunk, gyors felfutás után viszonylag lassú a változás a gőz áramlása alatt, majd gyors csökkenés a levegő hatására. Az amplitúdók lényegesen nagyobbak az ammónia esetén, mint a víznél, de többnyire ugyanazok a szenzorok érzékenyek mindkettőre. A G12, G16, G02 és G11 a négy legérzékenyebb mindkét esetben és az érzékenységek sorrendje is ugyanaz.

A szenzorok átlagos érzékenységét vizsgálva láthatjuk, hogy a legkisebb változások a G24-es, magas hőmérsékleten N<sub>2</sub> gázban hőkezelt anyagú szenzoron történtek. A kiinduló, szándékosan nem funkcionizált, de tisztítás céljából lúggal és savval kezelt anyagból készült G01 szenzor nagyobb jeleket ad, mint a G24-es, de átlagosan kisebbet, mint a funkcionizált CNT-kból készültek. Azok változatos képet mutatnak az alkalmazott gőzökre való érzékenység szempontjából, de nehéz lenne az alkalmazott kémiai kezelések és az érzékelt gőzök kémiai jellege között összefüggést találni. Ha a golyós malomban 1 napig őrlött CVD nanocsöves mintákat nézzük (G06 – G11, G19 és G20), jó általános érzékenységet látunk, azoknál is, amelyek őrlése nem reaktív atmoszférában történt, mint a

levegőn őrlött G10. Ahhoz képest viszont a szintén levegőn őrlött, de utána kénsavas és kálium-permanganátos kezeléssel oxidált G11 érzékenysége általában jobb. Ha az őrlés időtartamát nézzük, a csak 14 órát őrlött G22 ( $\text{NH}_3$ -ban) és G23 ( $\text{H}_2\text{S}$ -ben) hasonlóan viselkednek és határozottan kisebb jeleket adnak, mint a többi malmozott minta. Az őrlési idő növelése kezdetben általában javítja az érzékenységet, de az a vizsgált gőztől függ, hogy mi történik hosszabb őrlési időknél. Ha megnézzük a G22, G06, G17 és G16 szenzorok adatait, vagyis az  $\text{NH}_3$ -ban 14 óráig, 1, 2 és 4 napig őrlött anyagú szenzorok sorozatát, azt láthatjuk, hogy víz, triklór-etilén és ammónia esetén az érzékenység monoton nő az őrlési idővel. A többi gőzre viszont rövidebb őrlési időknél van a maximum.

A nedveskémiai eljárással funkcionizált szenzorok (G02, G04, G05, G15, G18) általában véve nem különböznek lényegesen az őrléssel funkcionizáltaktól. Azt viszont lehet látni, hogy a csak salétromsavval kezelt minták (G04, G18) esetén kisebb az érzékenység, mint a salétromsav és kénsav keverékével kezelt minták (G02, G05, G15) esetén.

Három szenzor (G12, G13 és G14) különböző ívkisüléssel előállított CNT-kból készült. Ezek nem lettek célzatosan funkcionizálva, de a G12 és a G13 salétromsavas tisztítást kapott. Megfigyelhető, hogy az ívkisüléssel növesztettek közül a két többfalú szenzor (G13 és G14) egymáshoz hasonlóan viselkedik, de a CVD nanocsöves szenzoroktól sem tér el lényegesen a viselkedésük. A G14 mutatta a legnagyobb érzékenységet acetontra, triklór-etilénre, butil-acetátra és kloroformra és az egyik legnagyobb etanolra és xilolra. A G12, az egyetlen egyfalú nanocsöves szenzor viszont több szempontból eltér a többitől. Egyrészt extrém nagy jelet ad ammóniára, hatszor akkorát, mint a következő legérzékenyebb. Emellett vízre is a legérzékenyebb, de nem olyan kiugró mértékben. Pentánra viszont nagyon kevésbé érzékeny, válaszele a G24-es, legkevésbé érzékeny szenzoréval összemérhető.

Négyféle CNT anyagnál kétféle rétegvastagságú szenzor készült, az egyik a szokásos, a másik tizedannyi szárazanyagot tartalmazó szuszpenzió leszűrésével. Ezek a szenzorpárok a G04-G18, G07-G19, G08-G20 és G13-G21. Az ugyanabból az anyagból készült szenzorok hasonlóan viselkednek, nagyjából ugyanazokra a gőzökre reagálnak erősebben vagy gyengébben. Általános trend egyedül az acetone esetén látszik, a vékonyabb rétegek arra egyöntetűen érzékenyebbek. Más gőzökre viszont vagy nincs, vagy változó előjelű a különbség.

Az eddigiekből látható, hogy a CNT szenzorjaink általános érzékenysége korrelációt mutat az általános értelemben vett szerkezeti hibák mennyiségével. A vizsgált paraméter-tartományban a hosszabb idejű őrlés, agresszívebb savas kezelés általában növelte, az inert gázban történő hőkezelés pedig csökkentette a szenzorok válaszjelét. Ennek a hatásnak az

ellenőrzésére ionimplantációval keltettünk hibákat a CNT-kben. A jobb összehasonlíthatóság érdekében a kész szenzorokat sugároztuk be 30 keV-es energiájú  $\text{Ar}^+$  ionokkal,  $10^{13}$  ion/ $\text{cm}^2$  sűrűséggel, vákuumban. Az ugyanolyan CNT anyagból készült hétfajta besugárzott és besugározatlan szenzort egyszerre teszteltük a fentebb ismertetett módon. A 7. táblázat mutatja a besugárzott és besugározatlan szenzorok levegőn mért ellenállásértékeinek relatív különbségét, valamint maximális százalékos változását egész értékre kerekítve, ugyanazon gőzök hatására, hasonlóan, mint a 6. táblázatban.

**7. táblázat**  $\text{Ar}^+$  ionokkal besugárzott (+) és ugyanúgy készült, besugározatlan szenzorok (–) szobalevegőn mért relatív ellenállás-változása  $[(R_{\text{besug}} - R_0)/R_0]$ , valamint a szenzor-párok maximális relatív ellenállás-változása (százalékban, egészre kerekítve) a fentebb is alkalmazott teszt-gőzök hatására.

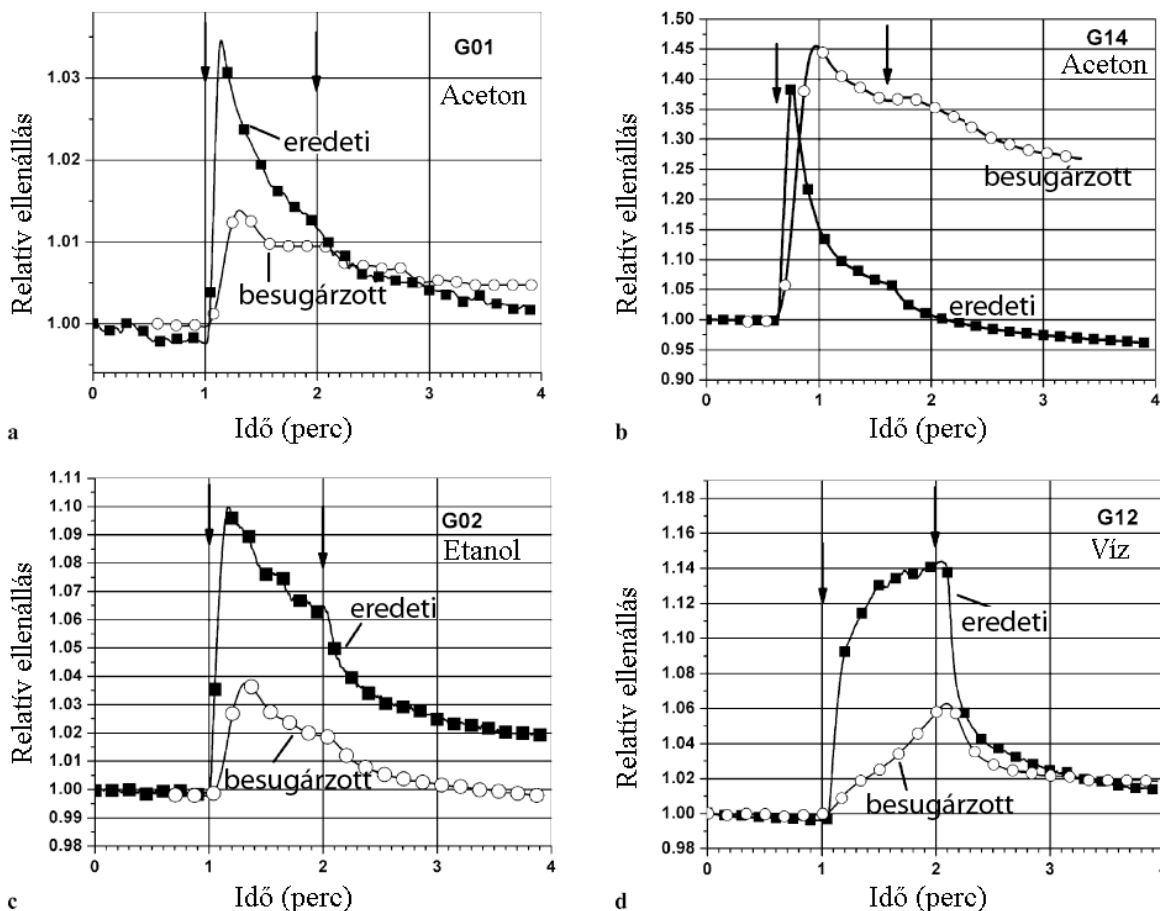
| min<br>ta | $\Delta R/R$<br>% | etanol |    | aceton |    | toluol |   | víz |   | pentán |   | xilol |   | triklór<br>etilén |    | butil<br>acetát |   | ammónia |     | kloro-<br>form |    |
|-----------|-------------------|--------|----|--------|----|--------|---|-----|---|--------|---|-------|---|-------------------|----|-----------------|---|---------|-----|----------------|----|
|           |                   | +      | –  | +      | –  | +      | – | +   | – | +      | – | +     | – | +                 | –  | +               | – | +       | –   | +              | –  |
| G01       | 17                | 1      | 2  | 2      | 3  | 0      | 0 | 0   | 0 | 0      | 4 | 0     | 0 | 0                 | 1  | 0               | 0 | 1       | 3   | 0              | 1  |
| G02       | –16               | 4      | 10 | 5      | 10 | 0      | 1 | 1   | 3 | 0      | 8 | 0     | 1 | 0                 | 5  | 0               | 1 | 10      | 23  | 1              | 2  |
| G09       | 17                | 2      | 6  | 20     | 15 | 0      | 4 | 0   | 0 | 6      | 5 | 0     | 2 | 2                 | 5  | 0               | 1 | 0       | 2   | 2              | 7  |
| G12       | 253               | 1      | 6  | 3      | 9  | 0      | 1 | 6   | 9 | –1     | 1 | –2    | 1 | 0                 | 7  | –2              | 2 | 170     | 160 | 0              | 0  |
| G14       | –37               | 6      | 11 | 44     | 38 | 1      | 4 | 0   | 0 | 3      | 5 | 0     | 2 | 6                 | 13 | 0               | 3 | 5       | 8   | 6              | 14 |
| G19       | –19               | 4      | 6  | 9      | 26 | 0      | 7 | 0   | 0 | 1      | 6 | 0     | 3 | 1                 | 9  | 0               | 2 | 0       | 1   | 1              | 12 |
| G24       | 19                | 0      | 0  | 0      | 1  | 0      | 0 | 0   | 0 | 0      | 1 | 0     | 0 | 0                 | 1  | 0               | 0 | 1       | 1   | 0              | 0  |

Látható, hogy a szenzorok ellenállása többnyire 20%-nál kisebb mértékben változott az ionbesugárzás hatására. Növekedett a G01, G09 és G24, míg csökkent a G02 és G19 esetében. Ennél nagyobb változás volt a víz alatti ívkisüléssel növesztett MWCNT-kből készült G14 esetében, 37%-os csökkenés, valamint a szintén ívkisüléssel növesztett SWCNT-kből készült G12 esetében, 253%-os, hatalmas növekedés. A jelek szerint az amúgy is viszonylag sok szerkezeti hibát tartalmazó CVD nanocsövek ellenállását nem változtatja meg jelentősen az ionbesugárzás, az ívkisüléssel növesztett SWCNT-kből készült G12 esetében, 253%-os, hatalmas növekedés. A jelek szerint az amúgy is viszonylag sok szerkezeti hibát tartalmazó CVD nanocsövek ellenállását nem változtatja meg jelentősen az ionbesugárzás, az ívkisüléssel növesztett SWCNT-kből készült G12 esetében, 253%-os, hatalmas növekedés. A jelek szerint az amúgy is viszonylag sok szerkezeti hibát tartalmazó CVD nanocsövek ellenállását nem változtatja meg jelentősen az ionbesugárzás, az ívkisüléssel növesztett SWCNT-kből készült G12 esetében, 253%-os, hatalmas növekedés. Érdekes, hogy a G14 ellenállása csökkent az ionsugárzás hatására. Egy lehetséges magyarázat erre a jelenségre, hogy a csövek külsejét borító hibás réteg miatt eleve nem túl jó a kontaktus közöttük, az ionok hatására viszont a szénatomok egy része kilökődik a korábbi helyéről és a stabil, grafitos állapot felé elmozdulva relaxálódik. Ezáltal javulhat a CNT-k közötti kontaktus.

A gőzök hatását vizsgálva látható, hogy a 70 szenzor/gőz kombináció közül mindössze négy esetben növekedett az érzékenység, a többi esetben csökkenést tapasztaltunk. Javulást mutatott a G09 és a G14 érzékenysége acetona, a G12-é ammóniára és a G09-é pentánra, de egyik esetben sem kiugró mértékben. Ezzel szemben nagyon is jelentős érzékenység-csökkenést tapasztalunk több szenzor/gőz pár esetében. Így a G19

toluolra, a G02 pentánra, a G12 triklór-etilénre mutatott érzékenysége viszonylag nagy értékről nullára csökkent.

Megfigyelhető, hogy a toluol és xilol érzékelését rontotta leginkább az ionbesugárzás, majdnem az összes szenzor érzéketlenné vált erre a két gőzre. A G12, íves SWCNT-kból készült szenzor pedig a besugárzás hatására fordított viselkedést, vagyis ellenállás-csökkenést mutat pentán, xilol és butil-acetát gőzre.



**37. ábra** Eredeti és  $\text{Ar}^+$  ionokkal ( $30 \text{ keV}$ ,  $10^{13} \text{ ion/cm}^2$ ) besugárzott szenzorok relatív ellenállásának időbeli változása levegő, levegő + gőz, levegő átáramoltatás hatására. A gőz 1 percig áramlott át a rendszeren (ennek kezdetét és végét nyilak jelzik), előtte és utána pedig szobalevegő. (a) G01/aceton, (b) G14/aceton, (c) G02/etanol, (d) G12/víz.

A 37. ábrán besugárzott és besugározatlan szenzorok időbeli viselkedésére négy jellegzetes példát mutatok: G01 és G14 acetontra, G02 etanolra és G12 vízre. Látható, hogy több esetben nemcsak a görbék amplitúdója, de az alakja is változik, a csúcsok kevésbé élesek, illetve jellegzetesen lassabb a jel lecsengése. Ezzel együtt a görbék jellege a besugározatlan szenzorokéhoz hasonló szerves oldószerekre, vagyis egy gyorsan felfutó,

lassabban lecsengő csúcs. Vízre és ammóniára pedig, ugyancsak a besugározatlanokhoz hasonlóan, egy platószerű vagy lassan növvő, majd a gőz elvétele után gyorsan leeső görbe.

Amint korábban láttuk, a félvezető CNT-k vezetőképességének változását adszorbeálódó molekulák hatására jól magyarázza a CNT és a molekula közti töltéstranszfer. Fémes CNT-k esetében is, bár a konkrét mechanizmust nem ismerjük, feltételezhetjük, hogy a szerkezeti hibák, funkciós csoportok, valamint a CNT-CNT átmenetek lokális szórócentrumként viselkednek, és ha ezekhez a környezetből molekulák kötődnek, ez megváltoztatja az adott szórócentrum tulajdonságait. A különbözőképpen kezelt, azonos vagy eltérő eredetű CNT-kből kialakított szenzorok eltérő viselkedését egy adott gőzre/gázra az adott egyedi CNT-k, azok kereszteződései, különféle hibahelyeik, funkciós csoportjaik vagy egyéb adszorpciósi helyeik és az adszorbeálódó/deszorbeálódó molekulák együttes szorpciósi és elektronikus tulajdonságai határozzák meg. Nem meglepő, hogy a szenzorok általában vett érzékenysége korrelációt mutat a hibákat létrehozó kezelés mértékével, végeredményben az adszorpciósi helyek feltételezhető arányával.

A különböző gőzökre mutatott esetenként jelentősen eltérő érzékenység értelmezéséhez a különböző szerkezeti hibák, illetve funkciós csoportok és az adott molekulák közti kölcsönhatás vizsgálata adna kulcsot. Ilyen jellegű, főleg elméleti számításokon alapuló vizsgálatok egyelőre néhány speciális esetre léteznek, néhányat idéztünk [T13]-ban. A gyakorlatban ezek a megfigyelhető eltérések adhatják az alapját a CNT-ken alapuló szelektív kémiai érzékelésnek.

Az ionbesugárzás hatására tapasztalható változások látszólag ellentmondanak a fenti képnek, hiszen az ionok által keltett hibák túlnyomórészt rontották a szenzorok érzékenységét. Az ionok hatására elsősorban a szerkezeti hibák szaporodását várjuk, kötések felszakadását és a grafitos rendtől eltérő kötések kialakulását. Ez a vezetőképesség romlását okozza, amint az meg is jelenik a G12, SWCNT-kből készült szenzornál. Az MWCNT-knél viszont egy, a vezetőképességet ellenkezőleg befolyásoló hatás is fellép. Hibamentes MWCNT-kben az áram túlnyomórészt a legkülső héjban folyik (Bachtold et al 1999). Ha kötések jönnek létre a héjak között, a belső héjak is inkább részt vesznek a vezetésben, ezáltal a vezetőképesség javul. A belső héjak viszont nem érintkeznek a külső környezettel, azok vezetését nem befolyásolják közvetlenül az adszorbeálódó molekulák, ez tehát magyarázza a szenzorok érzékenységének csökkenését. SWCNT-k esetére nem ilyen egyértelmű a magyarázat, mindenesetre az ellenállás jelentős növekedése a grafitos szerkezet részleges degradációját mutatja. Lehet, hogy nagyobb az adszorpciósi helyek aránya, de feltételezhető, hogy egy-egy molekula odakötődése a transzportfolyamatokat sokkal kevésbé befolyásolja.

Összegezve, azt tapasztaltuk, hogy a CNT-k külső felületén feltételezhető, tágabb értelemben vett szerkezeti hibák mennyiségével korrelál a CNT alapú kémiai szenzorok érzékenysége, valószínűleg annak következtében, hogy a hibák adszorpciók helyként szolgálnak a környezetben található molekulák számára. A különböző nanocső anyagokból, eltérő módon előállított szenzorok érzékenysége a vizsgált különböző gőzökre esetenként nagymértékben eltért a specifikus kémiai körülmények eltérése folytán.

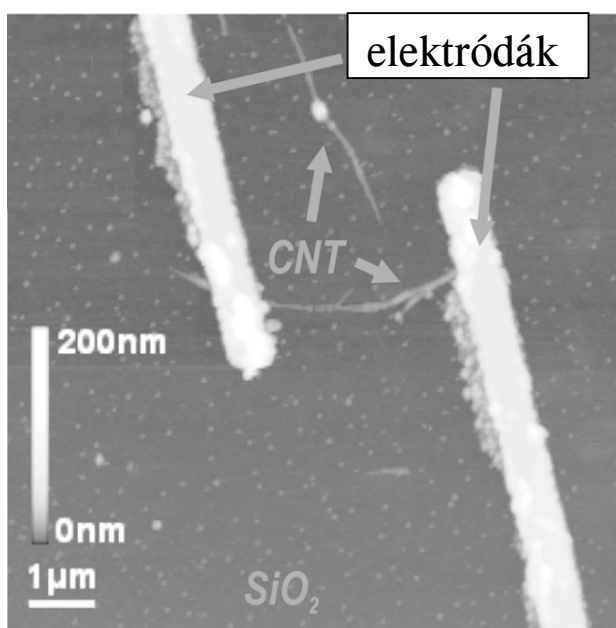
A fentebb említett lehetőséget, hogy a szenzorok eltérő reakcióját a különböző gőzökre szelektív gázérzékelésre is használhatjuk, a gyakorlatban is megvalósítottuk. Megépítettünk egy demonstrációs eszközt, amely négy különböző (G09, G12, G14, G19) szenzor jeleit összehasonlítva képes megkülönböztetni különféle gőzöket. Egy öntanuló algoritmus alkalmazásával az eszköz, megfelelő tanítás után, képes volt egyértelműen különbséget tenni víz, etanol, aceton és triklór-etilén gőze között (Koós et al 1996).

#### 4.4.2. Egyedi és réteget alkotó szén nanocsövek kémiai érzékelési tulajdonságainak összehasonlítása

A CNT alapú kémiai érzékelés általánosan elterjedt magyarázata alapján (ld. pl. Kong et al. 2000), amint azt az előző fejezetben említettem, bizonyos molekulák a CNT-k felületén adszorbeálódva elektron-akceptorként, mások –donorként viselkedve megváltoztatják a vezetésben résztvevő töltéshordozók mennyiségét, ezzel vagy csökken, vagy nő a vezetőképesség. Az előző fejezetben bemutatott kísérletek alapján a fentebb leírt, különböző eredetű, eltérő módon kezelt CNT-kból többféle módon kialakított vékonyréteg szenzorok a vizsgált gőzök hatására lényegében egyöntetűen ellenállás-növekedéssel reagáltak, még az erős elektrondonorként ismert ammónia esetén is. Felmerült tehát a gyanú, hogy a véletlenszerű vezető hálózatként felfogható CNT vékonyrétegek vezetőképesség-változása a kémiai környezet változása esetén nem értelmezhető egyszerűen a hálózatot alkotó egyedi CNT-k vezetőképesség-változásainak eredőjeként, hanem valamilyen más lényeges hatás is közrejátszik.

A kérdés vizsgálatára kétféle CNT anyagból egyedi szálakat is kontaktáltunk és az így kialakított szenzorok kémiai érzékelési viselkedését összehasonlítottuk a vékonyréteg szenzorokéval [T14]. Az alkalmazott kétféle CNT anyag egyike az előző fejezetben G01-gyel jelölt CVD módszerrel készült MWCNT volt, a másik a G12 jelű ívkisüléssel készült, kötegekbe rendezett SWCNT. Így, ha egyedi szálakról beszélünk, az egyik mintánál egyedi MWCNT-kről, a másikban pedig SWCNT kötegekről van szó. A vékonyréteg minták ugyanúgy készültek, mint ahogy az előző fejezetben leírtuk, az egyedi szál minták

készítésére pedig az irodalomban elterjedt, elektronsugaras litográfián alapuló eljárást alkalmaztuk. Ennek során hordozóként króm/arany markerekkel és mikroelektrodákkal ellátott  $\text{SiO}_2$  borítású Si lapkákat használtunk. A hordozóra híg etanolos szuszpenzióból vittük fel a CNT-eket úgy, hogy 3000 rpm fordulatszámmal forgattuk a lapkákat és a forgó mintára csöppentettünk a szuszpenzióból egy cseppet. A koncentrációt kísérleti alapon úgy választottuk meg, hogy a nanocsövek lehetőleg ne fedjenek át, de viszonylag sűrűn helyezkedjenek el a felületen. A következő lépésben néhány megfelelően elhelyezkedő szálat kerestünk kopogtató üzemmódú atomerő-mikroszkópos (AFM) vizsgálattal és meghatároztuk ezek távolságát a legközelebbi markerektől. Ezután az egész mintát beborítottuk kb. 300 nm vastag poli-metil-metakrilát (PMMA) lakkal. Elektronsugaras besugárzás hatására a PMMA exponálódik és a besugárzott részekeken könnyebben oldhatóvá válik. Az elektronsugaras litográfiás berendezés segítségével, ez tulajdonképpen egy módosított pásztázó elektronmikroszkóp, „megrajzoltuk” a szükséges kontaktus-elektrodák helyét, amelyek a szálakat a mikroelektrodákkal összekötik. Megfelelő oldószerbe helyezve a mintát ezekről a helyekről eltávolítottuk a lakkot, majd 15 nm vastag króm- és 35 nm vastag aranyréteget párologtattunk a mintára. Utána a maradék lakkot más oldószerrel leoldva az annak tetején található fémréteg is lejött. Fémzés csak ott maradt, ahol közvetlenül érintkezett a hordozóval, CNT-kkel és a mikroelektrodákkal. Így a CNT-eket hozzákötöttük két-két mikroelektrodához. A mikroelektrodák már rutinszerűen beköthetők makroszkopikus áramkörbe.



**38. ábra** SWCNT köteg két elektródával kontaktálva, AFM kép.

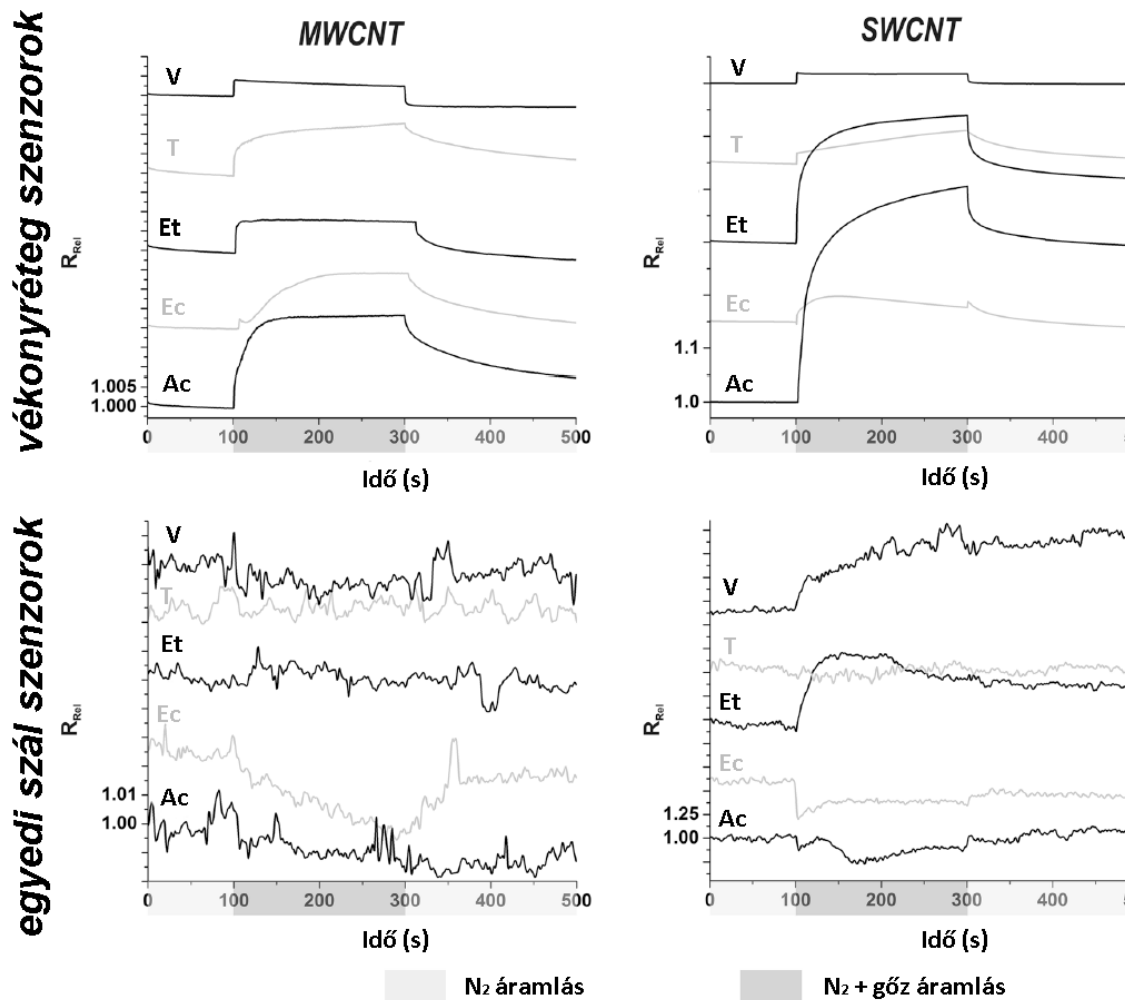
Ellenőrzésképpen újra megvizsgáltuk a szerkezeteket kopogtató AFM-mel. Azért a lassúbb AFM-et kell használni a CNT-k keresésére és az utólagos ellenőrzésre a kézenfekvő SEM helyett, mert a tapasztalatok szerint az elektronsugár által pásztázott területeken szenes szennyeződés jön létre, feltehetően a vákuumtérben található kis mennyiségű olajgőz elektronsugár általi krakkolásából eredően. A 38. ábrán látható egy SWCNT köteg két elektródával kontaktálva.

A szenzorok kémiai érzékelési tulajdonságait az előző fejezethez hasonlóan most is kétpontos ellenállásméréssel teszteltük, acetont, ecetsavat, etanolt, toluolt és vizet tesztgőzökre adott válaszukat vizsgálva. A gőzök áramoltatására viszont egy továbbfejlesztett rendszert használtunk, most túlnyomásos palackból kiáramló, hozammérővel szabályozott hozamú nitrogéngázt használtunk. Egy kétállású csap segítségével vagy közvetlenül, vagy egy buborékoltatón keresztül áramoltattuk át a gázt a szenzorokat tartalmazó csövön. A buborékoltatót az aktuális teszt-folyadékkal töltöttük fel, ekkor a folyadék apró buborékok formájában átáramló gáz a folyadék állandó koncentrációjú (közelítőleg telített) gőzét viszi magával, amíg a gáz erre folyik. A mérések három szakaszból álltak, az első 100 másodpercben mindig az üres ágon, utána 200 másodpercig a buborékoltatón keresztül, majd megint 200 másodpercig az üres ágon folyt a gáz. A kétpontos, áramgenerátoros elektromos transzportméréseket Keithley 2400 Sourcemeter-rel, Süss mérőtűkkel végeztük, 5 ms-os mintavételezéssel. 100 pontonként átlagolva a mért adatokat 2 Hz-es mintavételezési frekvenciával rögzítettük azokat. A szenzorokon eső teljesítményt korlátozni kellett, hogy a minták túlmelegedését, degradálódását megelőzzük. Így az egyedi szálas szenzoroknál 10 nW, a réteg szenzoroknál 1,5 mW teljesítményt alkalmaztunk. A réteg szenzoroknál etanalgőzzel 3 nW és 2 mW teljesítmény között többféle értéket végigpróbáltunk, hogy ellenőrizzük, függ-e a szenzorok viselkedése a munkapont megválasztásától. Tapasztalataink szerint a két szélsőérték esetén a maximumok értékében 30%-nyi eltérés adódott, a görbék alakja viszont eléggé hasonló volt az összes esetben.

A mért relatív ellenállás-értékek az idő függvényében a 39. ábrán láthatók. Az ábrázolt jel az idő függvényében mért, illetve az első 100 másodperces, tiszta nitrogénben mért szakaszra átlagolt ellenállás hányadosa volt. Mivel az egyedi szál szenzorok ellenállása a 10 M $\Omega$ -os nagyságrendbe esik, az átfolyó áramot alacsony értéken kellett tartani. Ennek következtében nagy lett a mérés zaja, így az ábrázolás áttekinthetősége érdekében egy FFT alulvágó parabolikus szűrést futtattunk végig az adatsorokon 0,33 Hz levágási frekvenciával (Press et al 1992).

A szenzorok érzékenységeiben jelentős eltéréseket tapasztaltunk, az SWCNT szenzorok tipikusan egy nagyságrenddel érzékenyebbnek mutatkoztak, mint az MWCNT szenzorok. Emiatt a 39. ábra négy részén eltérő relatív-ellenállás skálákat alkalmaztunk,

hogy az ugyanazon a szenzoron különböző gőzöknél mért különbségek jól érzékelhetőek legyenek.



**39. ábra** Az egyedi szál és réteg szenzorok relatív ellenállásának időfüggése tiszta nitrogén, nitrogén + gőz és újra tiszta nitrogén átáramlása során. A görbéket függőleges irányban eltoltuk a jobb áttekinthetőség érdekében. A kísérletben alkalmazott gőzök: V: víz, T: toluol, Et: etanol, Ec: ecetsav, Ac: aceton.

A réteges szenzorok kvalitatíve hasonlóan viselkednek, mind az öt gőzre mindkét réteges szenzor ellenállás-növekedéssel válaszol, majd a gőz távozásával az ellenállás újra csökken. Egyedi különbségek vannak viszont a változások időállandójában, a növekedés mértékében, a visszaállási szintben. Ugyanezt tapasztaltuk lényegében a korábbi kísérletsorozat kapcsán azzal a különbséggel, hogy ott a gőzök koncentrációja a kísérleti körülmények jellegéből adódóan jelentősen csökkent a mérés során. A két egyedi szálás szenzor viselkedése viszont kevésbé egyöntetű. A magas zajszint különösen az egyedi

MWCNT szenzor esetén megnehezíti a szignifikáns változások azonosítását. Egyedül ecetsavnál látszik fokozatos ellenállás-csökkenés a gőz jelenlétében, majd növekedés a gőz hiányában, a többi gőzre nem látni szisztematikus változást. Az egyedi SWCNT szenzornál valamivel egyértelműbb a helyzet, itt ecetsav és acetón hatására csökkenés, víz és etanol hatására növekedés látható, míg a toluolra nincs lényeges változás.

Meglepő módon tehát az ugyanabból a kiinduló anyagból készült réteges és egyedi szálas szenzorok több esetben teljesen ellentétesen viselkedtek azonos gőzök jelenlétében. Egyértelműen ez a helyzet az MWCNT szenzoroknál acetón, az SWCNT szenzoroknál pedig acetón és ecetsav esetén. Felmerül tehát a gyanú, hogy az egyedi szálak és a nagy hálózatok esetén más-más mechanizmus felelős dominánsan a kémiai környezet megváltozása hatására létrejövő ellenállás-változásért. Bár elképzelhető, hogy az adott CNT anyagok nagyszámú egyedi CNT-je nem egyforma a gőzökre adott reakció szempontjából és pont olyan, kisebbséghez tartozó egyedi szálakat vizsgáltunk, amelyek viselkedése a többségével ellentétes egy adott gőzre, azt nehéz lenne indokolni, hogy ugyanaz az egyedi szál szenzor különböző gőzökre ellentétes előjelű változásokat mutat, míg a megfelelő réteg szenzor minden vizsgált gőzre egyformán reagál.

Az egyedi szálak esetében a tapasztalataink nincsenek ellentétben a korábban említett mechanizmussal, vagyis hogy az adszorbeált molekulák elektron-akceptorként vagy –donorként viselkedve megváltoztatják a töltéshordozók mennyiségét. A sok nanocsőből álló hálózatokon átfolyó áram sok CNT-CNT átmeneten halad keresztül, míg az egyedi szál szenzorok esetében ilyen átmenet nincs. Feltételezhető tehát, hogy egy a CNT-CNT átmenetekhez kapcsolható jelenség az, amely a réteg szenzorok kémiai érzékelésben dominánsan az egyedi szálakétól eltérő viselkedés oka.

A CNT-CNT átmenetek szerepének megértése érdekében egyedi átmenetek kontaktálására és kémiai érzékelési tulajdonságaik vizsgálatára új kísérleteket kezdtünk. A mintakészítés ahhoz hasonlóan történt, mint az egyedi szál szenzorok esetében, csak valamivel sűrűbb szuszpenzió alkalmazásával. Olyan objektumokat próbáltunk kontaktálni, amelyek két vagy néhány egymással érintkező egyedi szálból állnak és az áram a szálak érintkezésén keresztül folyik. Sajnos az ilyen szerkezetek sokkal kevésbé bizonyultak stabilnak, mint a kontaktált egyedi szálak, mivel preparálás vagy transzportmérés közben nagyrészt tönkrementek. A vonatkozó cikkünkben [T14] bemutatott szerkezet az egyetlen volt, amelyen több, az előzőkkel azonos mérési ciklust végre tudtunk hajtani vízgőzzel, mielőtt tönkrement.

Ezeknek és más mintákon részlegesen végrehajtott méréseknek a során azt tapasztaltuk, hogy az ilyen egyedi CNT-CNT átmenetet tartalmazó szerkezeteknek az ellenállása is növekszik a megjelenő gőzök hatására.

Egy kézenfekvő ok, amely az egyedi CNT-CNT átmenet ellenállását megváltoztatja, ha megváltozik a két érintkező szál távolsága. Kumar és munkatársai (Kumar et al 2013) többféle polimer felhasználásával MWCNT hálózat/polimer kompozit szenzorokat állítottak elő. A különféle gőzök hatására tapasztalt ellenállás-változást azzal magyarázták, hogy a CNT hálózatot részben borító, a kereszteződéseknél csomósodó polimer a CNT-ket egymástól kismértékben elszigeteli, az elektromos vezetés alagutazással történik. A gőzmolekulák a vékony polimer rétegbe diffundálnak, ennek hatására az megduzzad, és ezzel megváltozik az alagútköz. Az alagútáram az alagútköz mértékétől exponenciálisan függ, így nagyon érzékenyen reagál a CNT-CNT távolság kis változására is.

Esetünkben nincs jelen polimer réteg a CNT-k érintkezési pontjainál, de létezik egy olyan jelenség, amely feltehetően fellép a szálak kereszteződéseinél és okozhatja a CNT-k egymáshoz képesti elmozdulását a gőzkoncentráció függvényében, ez a kapilláris kondenzáció, lásd pl.: (Gregg & Sing, 1982). A kapilláris kondenzáció az a jelenség, amikor egy pórusokat tartalmazó szilárd közeg pórusaiban egy gőz állapotban jelen lévő anyag folyadékként kondenzálódik olyan gőznyomáson, amely kisebb, mint az anyag telített gőznyomása az adott hőmérsékleten. A kapilláris kondenzáció létrejöttének feltétele, hogy a folyadék nedvesítse az adott felületet, vagyis a folyadékmolekulák és a felület közti adhéziós erő nagyobb legyen, mint a folyadék molekulái közti kohéziós erő. Ekkor a folyadék-szilárd határfelület létrejötte energetikailag kedvezőbb, mint a folyadék-levegő határfelület létrejötte. Így a kis pórusokban, ahol folyadékcseppek viszonylag nagy folyadék-szilárd határfelülettel és ehhez képest kis folyadék-levegő határfelülettel létre tudnak jönni, kisebb gőzkoncentráció, illetve magasabb hőmérséklet esetén jelentkezik a kondenzáció, mint makroszkopikus sík felület esetén. A CNT-k érintkezési pontjainál megfelelő nedvesítés esetén kialakulhatnak kis folyadék-kondenzátumok. A folyadék megjelenése az érintkezési pontban nyilván befolyásolja a kontaktus-ellenállást egyrészt közvetlenül, másrészt előidézheti a többnyire gyenge van der Waals-erők által összetartott CNT-k kismértékű elmozdulását és ezáltal az alagútköz változását. Adott hőmérsékleten a kondenzátumok száma, illetve méretük a gőzkoncentráció növekedésével nőni fog.

Amint fentebb említettem, a kapilláris kondenzáció akkor lehetséges, ha a folyadék nedvesíti a felületet. A tökéletes CNT-kről tudjuk, hogy hidrofóbok (Pavese et al 2008), így a vízgőz és valószínűleg más poláros folyadékok kapilláris kondenzációja nem várható esetükben. Ha azonban szerkezeti hibák, funkciós csoportok vannak jelen, ezek lokálisan megváltoztathatják a nedvesítési tulajdonságokat. A viszonylag sok szerkezeti hibát tartalmazó CVD nanocsövek esetén tapasztalták, hogy legalábbis lokálisan hidrofíli tulajdonságokat mutatnak (Rossi et al 2004). Esetünkben nyilván mind a CVD módszerrel növesztett MWCNT-knek, mind a savas tisztítás következtében  $\text{-COOH}$  csoportokkal

funkcionalizált SWCNT kötegeknek vannak hidrofil részeik. Nyilván elegendő, ha a nagyszámú CNT-CNT kereszteződés egy kisebb része nedvesíthető, ekkor a teljes CNT hálózat vezetőképessége változni fog a gőzkoncentráció változásával. A kapilláris kondenzáción alapuló érzékelési modell összhangban van az előző fejezetben ismertetett megfigyeléssel, hogy CNT-k külső felületén feltételezhető, tágabb értelemben vett szerkezeti hibák mennyiségével korrelál a CNT alapú kémiai szenzorok általános érzékenysége. Ezek azok a pontok, ahol az egyébként apoláros, hidrofób CNT felület a poláros folyadékok számára nedvesíthetővé válik. Minél több ilyen hely van, annál nagyobb mértékben tudja módosítani a hálózat ellenállását a kondenzálódó gőz.

#### 4.5. Fröccsöntött szén nanocső/polikarbonát kompozitok vezetési tulajdonságainak értelmezése mikroszkópos vizsgálatok alapján

A szén nanocsövek egyik fő potenciális alkalmazása, a polimer kompozitok területén kiemelt figyelem irányul a többfunkciós kompozitok kutatására. A mátrix polimernél jobb (de legalábbis nem rosszabb) mechanikai tulajdonságok mellett elérhető elektromos vezetőképesség potenciálisan sokféle célra alkalmassá teszi ezeket a kompozitokat. A CNT/polimer kompozitok vezetőképessége első közelítésben a CNT adalékkoncentrációtól függ és a perkolációs modell alapján írható le: van egy küszöbkoncentráció, amely alatt gyakorlatilag nincs vezetés, a küszöb felett, annak közelében viszont a vezetőképesség hatványfüggvény szerint nő (Du et al 2005, Bauhofer & Kovacs 2009). A modell egyenes, adott aspektusarányú, különálló vezető szálakat feltételez. A gyakorlatban viszont a CNT-k nem egyenesek, illetve hajlamosak az agglomerálódásra, emiatt tehát a perkolációs küszöb értéke ugyanolyan nanocsövek és ugyanolyan polimer esetén is széles tartományban szór az anyag-előállítási folyamat paramétereinek függvényében. A CNT-k diszpergálása a folyamat során egy lényeges technikai probléma, minél jobb a diszperzió, első közelítésben annál jobb mechanikai és vezetési tulajdonságokat érhetünk el adott CNT-koncentráció esetén. Rossz diszperzió esetén a mintában található nagyméretű, mikronos, tízmikronos mérettartományba eső tömör agglomerátumok, amelyekbe esetenként nem is hatolt be a polimer, lényegében haszontalanok a tulajdonságok javítása szempontjából. A másik véglet, amikor a CNT-k már annyira szeparálódnak, hogy kis adalékkoncentrációk esetén egyre kisebb arányban vannak kontaktusban, szintén kedvezőtlen az elektromos, de a mechanikai tulajdonságok szempontjából is.

A CNT-k bejuttatása a mátrixba általában vagy annak monomerébe, oligomerébe, vagy a hőre lágyuló polimer olvadékába belekeverve, tehát főként folyadék fázisban történik. Emiatt, amíg a keverék meg nem szilárdul, illetve, ha újra felolvasztják a technológia során, történhetnek változások a CNT-k egymáshoz viszonyított elhelyezkedésében. Hőre lágyuló polimer alapú kompozitok esetén gyakran többlépcsős gyártási folyamatban készül el a kívánt termék. Fröccsöntéssel eljárásnál például először egy magas adalék-koncentrációjú mesterkeveréket készítenek nagyüzemi körülmények közt, az adalék minél tökéletesebb diszperziójával. Ezt újraolvasztva hígítják a megfelelő koncentrációra további polimer hozzákeverésével, majd lehűtik, granulálják. A fröccsöntő berendezésben aztán a granulátumot újra megolvasztják és ömledék állapotában fröccsöntik. Olvadt állapotban a CNT-k közt fellépő vonzó kölcsönhatás és az áramló folyadékban ébredő nyíróerők átrendezik a mozgékony CNT-ket.

Jelen fejezetben egy olyan, több mikroszkópos módszert is alkalmazó vizsgálatról írok, amelynek az volt a célja, hogy az ugyanabból az MWCNT/polikarbonát alapanyagból készült, csak a fröccsöntés paramétereiben különböző minták ellenállásában mutatkozó nagyságrendi eltéréseket értelmezzük. Ennek érdekében a minták mikroszerkezetének a különböző módszerekkel érzékelhető képeit a fröccsöntési paraméterekkel összevetve adtuk meg az anyagban található CNT hálózat fröccsöntés közbeni alakulásának a vezetési tulajdonságokat magyarázó leírását [T15].

A vizsgált minták alapanyaga, 3% MWCNT tartalmú polikarbonát, kereskedelemben kapható mesterkeverék (Platicyl™ PC1501, gyártó: Nanocyl s.a., Belgium) Lexan 123R Resin polikarbonáttal történő hígításával készült. Ebből az alapanyagból 76 x 76 x 4 mm-es lapok készültek fröccsöntéssel, az egyes minták fröccsöntési hőmérséklete és fröccssebessége a 8. táblázatban látható. A fröccsöntés az egyik 76 x 4 mm<sup>2</sup>-es lapparra merőlegesen, szimmetrikusan elhelyezkedő 67,5 x 1 mm-es résen keresztül történt.

**8. táblázat** MWCNT (3 m%) / polikarbonát minták fröccsöntési paraméterei, fajlagos ellenállása, valamint a CT-AFM képen a vezető rész aránya a szigetelőhöz képest.

| Minta neve | Ömledékhőmérséklet<br>(°C) | Fröccssebesség<br>(mm/s) | Fajlagos ellenállás<br>(10 <sup>3</sup> Ωcm) | Vezető rész<br>aránya (%) |
|------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|
| F1         | 280                        | 18                       | 24,9                                         | 2,63                      |
| F2         | 280                        | 42                       | 4600                                         | 0,75                      |
| F3         | 300                        | 6                        | 6,79                                         | 15,85                     |
| F4         | 300                        | 30                       | 40,8                                         | 5,88                      |
| F5         | 300                        | 42                       | 135                                          | 2,35                      |
| F6         | 320                        | 42                       | 80                                           | 10,0                      |

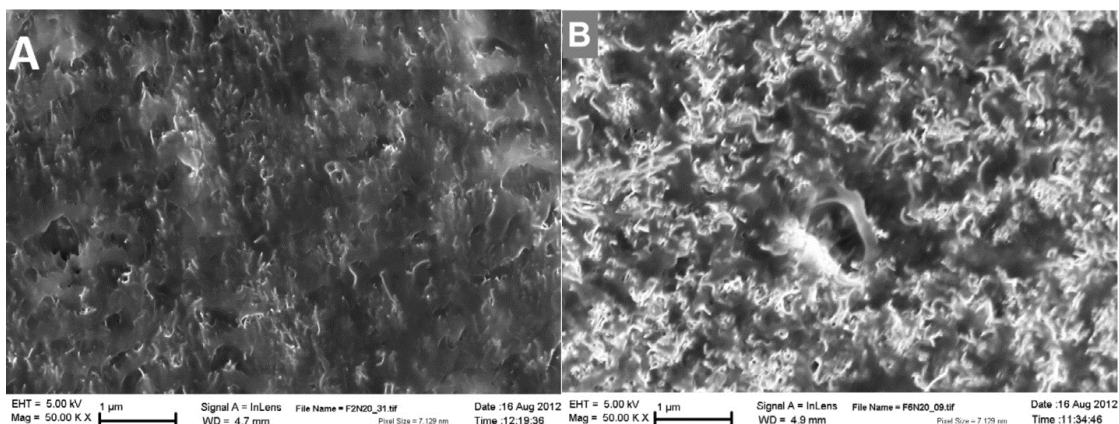
A fröccsöntött lapokból a fröccsöntés irányával párhuzamosan kivágtunk egy-egy kb. 5 mm széles, teljes hosszúságú hasábot, majd ezek közepéről vettünk mintákat a különböző vizsgálatokhoz. A mikroszkópos vizsgálatok síkja mindig a fröccsöntési irányra merőleges volt, az ellenállásmérés is két, a fröccsöntési irányra merőleges sík lap között történt, ezeket előzőleg vezető ezüst festékkel kentük be. Transzmissziós optikai mikroszkópos (TOM) és TEM mintákat a fröccsöntött lapok hasábjából mikrotomos vágással készítettünk a szokásos módon egy Leica Ultracut ultramikrotommal, a mesterkeverék és a hígított 3%-os alapanyag granulátumait ehhez előbb epoxiba beágyasztuk. A SEM és vezető tűs AFM (CT-AFM) mérések is mikrotommal simára vágott

felületen történtek, a kb. 5 mm vastag mintadarabkákat vezető szén pasztával rozsdamentes acél mintatartó korongra ragasztottuk fel.

A vezetőképesség-mérés egy Keithley 2100 digitális multiméterrel történt, optikai mikroszkópos vizsgálatokhoz egy Leica DFC 280 digitális kamerával felszerelt Olympus BH2 mikroszkópot, SEM vizsgálatokhoz egy LEO 1540XB FESEM készüléket, TEM vizsgálatokhoz egy Philips CM20 készüléket, CT-AFM-hez pedig egy Bruker Multimode 8 készüléket használtunk 20 nm vastagságú Pt-Ir bevonattal ellátott tűkkel.

A fajlagos ellenállásokat a műszerrel mért ellenállásból a téglatest alakú hasábok tolómérővel meghatározott méreteinek felhasználásával számoltuk, a kapott eredmények a 8. táblázatban találhatók. Látható, hogy a legkisebb (F3) és a legnagyobb (F2) érték közt majdnem 3 nagyságrendnyi eltérés van.

Optikai mikroszkópos vizsgálatok nem mutatnak lényeges eltérést az egyes minták között. Minden mintában találhatók viszonylag alacsony arányban maximum néhány  $\mu\text{m}$  átmérőjű, a TOM képeken fekete foltként megjelenő CNT agglomerátumok, lásd [T15]. Ezen foltok aránya a TOM képeken lényegében független a mintakészítés körülményeitől, ennek alapján ezek valószínűleg a mesterkeverékben is jelen lévő tömör agglomerátumok, melyek lényegesen nem módosulnak a tárgyalt fröccsöntési folyamatok során.



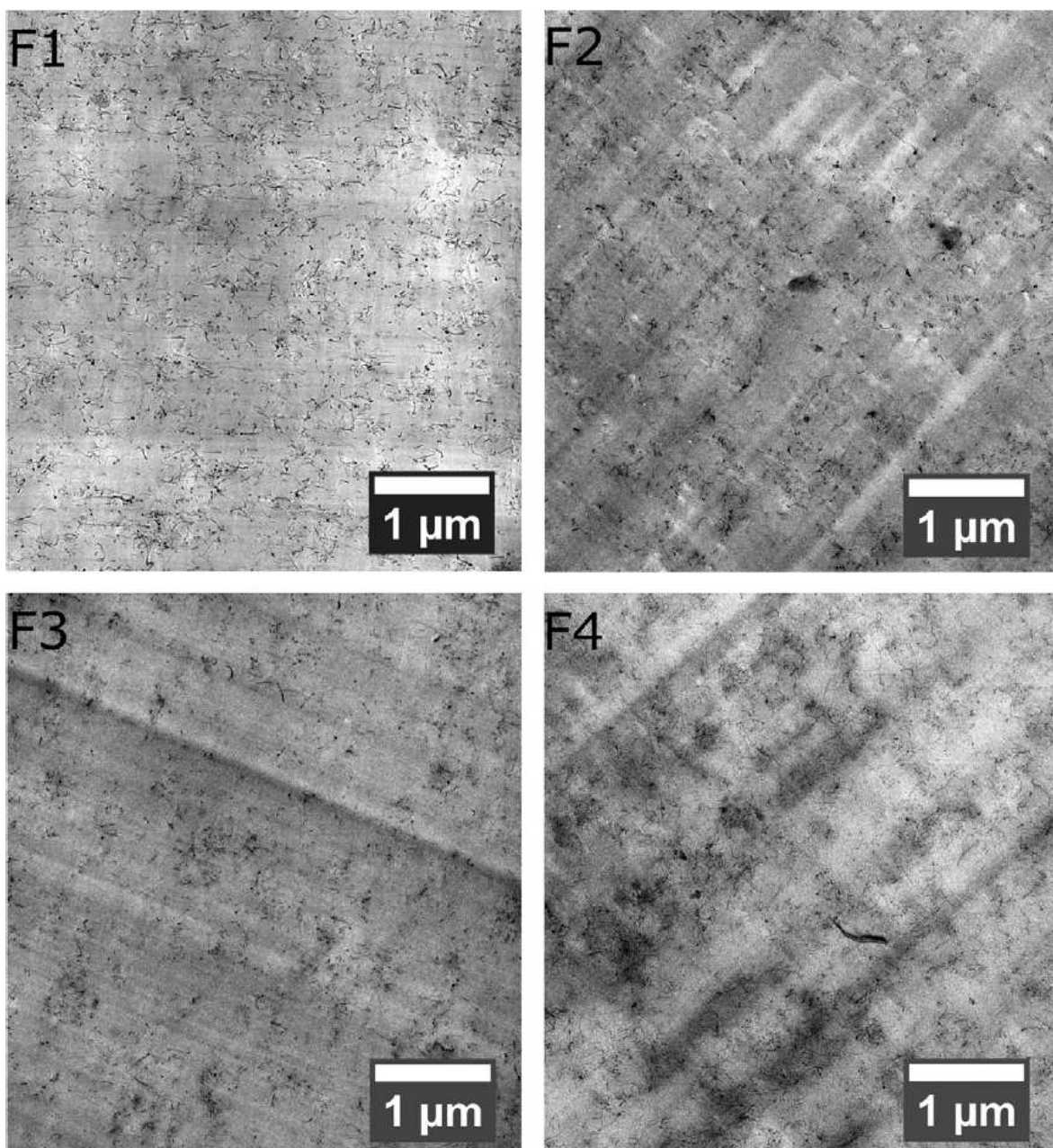
**40. ábra** Az A: F2 és a B: F6 minták pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) képe.

Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatot az F2 és F6 mintán végeztünk. A 40. ábrán a két minta egy-egy jellemző, hasonló körülmények közt készült SEM képe látható. Mindkét képen jól megfigyelhetők az MWCNT-k kis világos szálacskái, valamint a nagyrészt szürkésen megjelenő polimer mátrix. Úgy tűnik, hogy a felület nem tömör, inkább üreges, szivacsos szerkezetű mindkét esetben, de nem zárható ki, hogy ez csak a vágás során kialakult felszíni morfológia. A két kép között jelentős különbséget látunk a CNT-k mennyiségében, mintha az F6 mintában lényegesen több lenne az adalék. Tudjuk,

hogy a minták egészét tekintve ez nem áll fenn, habár lokális eltérések a CNT koncentrációban előfordulhatnak. Vannak viszont olyan hatások, amelyek okai lehetnek a látszólagos eltérésnek azonos CNT koncentráció esetén is. Egy szembeötlő különbség, hogy az F6 minta képe jobban alá van fókuszálva, emiatt a nanocsövek szélesebbnek látszanak, nagyobb az összterület, amelyet a képből elfoglalnak. Ez a hatás azonban, ha jobban megnézzük a képeket, csak kisebb részben magyarázza az eltérést. Lényegesebb lehet az, hogy a SEM módszerrel nagyrészt csak a felületen elhelyezkedő, a polimerből valamennyire kilógó CNT-ket látjuk, már egy nagyon vékony polimer borítás is jelentősen csökkenti a láthatóságot. A két minta eltérő hőmérsékleten lett fröccsöntve, eltérő volt az ömledék viszkozitása, emiatt a nyírófeszültség és a polimerszálak mozgékonyága is. Feltételezhető, hogy a kétféle minta a vágás során másképp hasadt, az F2-nél jóval kevesebb nanocső került a felszínre.

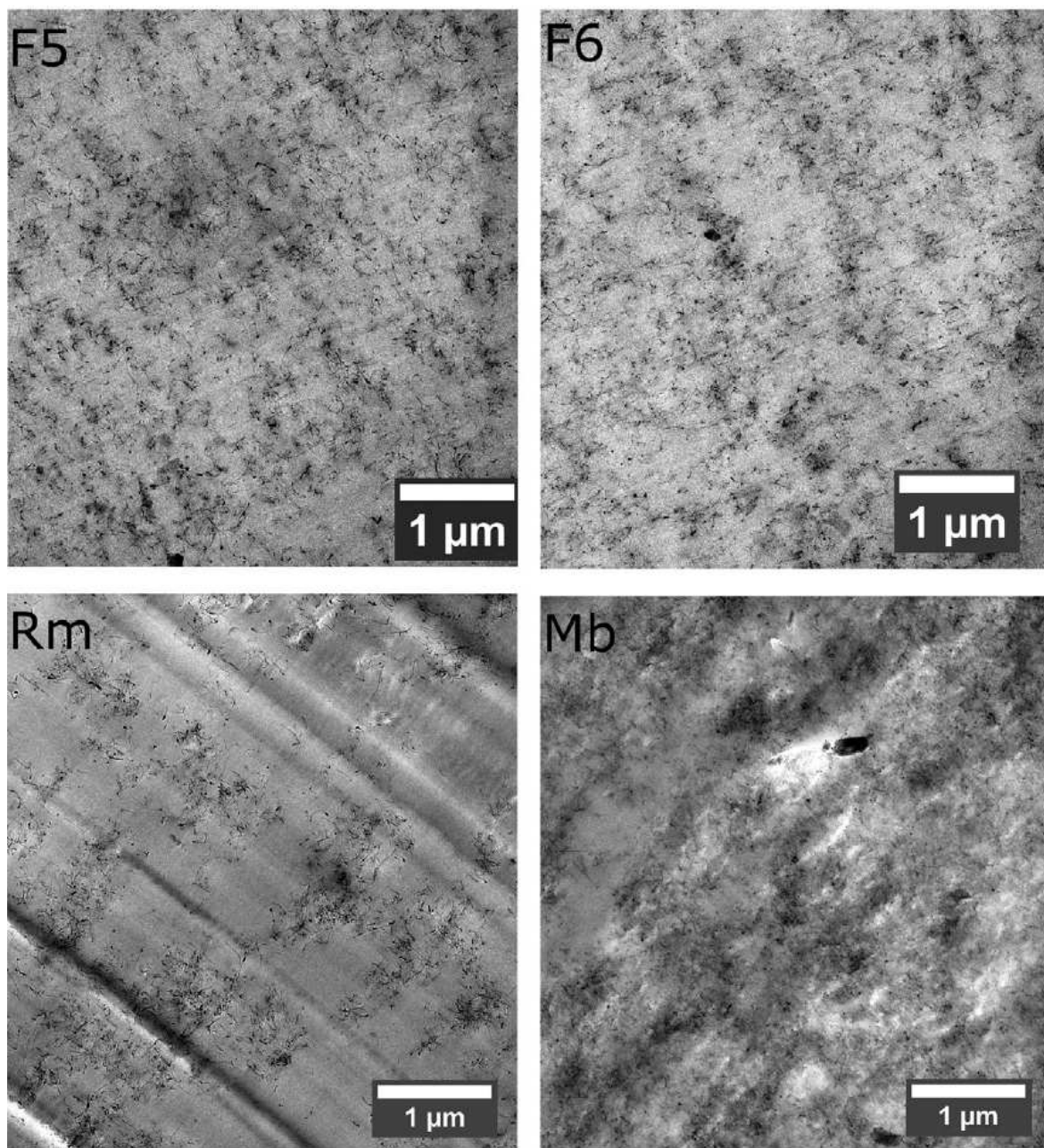
Egy másik, ehhez kapcsolódó hatás lehet, ha a nagyobb nyírófeszültség miatt az F2 mintában a CNT-k nagyobb arányban orientálódtak a fröccsöntés irányában, mint az F6-ban. A vágás erre az irányra merőlegesen történt, ekkor az F2 minta csövei közt nagyobb arányt képviselnek azok, amelyeket merőlegesen elvágunk és csak nagyon kis részük kerül a felszínre. Egy harmadik hatás abból adódhat, hogy a CNT-k egy része nem kapcsolódik a vezető hálózathoz, „nincs leföldelve”. A SEM vizsgálat során a becsapódó primer elektronok folyamatosan feltöltik a mintát. A kilépő szekunder elektronok viszont elvisznek töltést, illetve a földelt mintatartó felé is van töltéskiegyenlítődés. Mintáink földelt és földeletlen vezető, illetve szigetelő részekből állnak, ezekenél eltérőek a töltődési, töltéskiegyenlítődési hatások, illetve változtatható is az ebből adódó kontraszt a leképezési paraméterek hangolásával. Ezen a jelenségen alapul az ún. töltéskontraszt-leképezés (charge contrast imaging, CCI) módszere (Griffin 2000), a módszert CNT/polimer kompozitok jellemzésére is sikeresen alkalmazták (Noll & Burkhart 2011). Esetünkben nem kerestük szándékosan a CCI leképezéshez optimális beállítást, de lehetséges, hogy adott körülmények között csak a vezető hálózathoz kapcsolt CNT-k adnak erős világos kontrasztot, a vezető hálózattól elszigetelt CNT-k kontrasztja nem nagyon tér el a polimer mátrixétól.

Vagyis a két minta SEM képének jelentős eltérése magyarázható azzal, hogy az F2 minta CNT-inek nagyobb része van elszigetelve a vezető hálózattól. Mint később látni fogjuk, más megfigyelések is erre utalnak.



**41. ábra** Az F1, F2, F3 és F4 minta transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) képe

A hat fröccsöntött minta, valamint a 3% MWCNT tartalmú alapanyag és a 15%-os mesterkeverék TEM képei a 41. és 42. ábrán láthatók. A képek közös jellemzője egy-egy párhuzamos vonalrendszer, ez a mikrotomos vágás mellékhatása, a gyémántkés hibáiból adódik.



**42. ábra** Az F5, F6 minták, valamint az alapanyag (Rm) és a mesterkeverék (Mb) transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) képe

Minden képen megfigyelhetők a hosszabb-rövidebb MWCNT szakaszok, ezek ritkább vagy sűrűbb klaszterei, valamint üres, adalékmentes polimer tartományok. A képek többségén láthatók még alakatlan fekete foltok, ezek nagy valószínűséggel a kiinduló MWCNT anyag szén (és ezért kémiaiilag nem könnyen eltávolítható) szennyeződései. A mesterkeverék TEM képét nagyrészt egymást átfedő nanocső klaszterek dominálják, a bal szélén azonban látható, hogy vannak üres polimer tartományok itt is. A mesterkeverék hígításával előállított kiinduló anyag TEM képén nagy, viszonylag sűrű klasztereket és elég nagy, több mikrométeres átmérőjű üres tartományokat látunk. Ehhez képest mind a hat

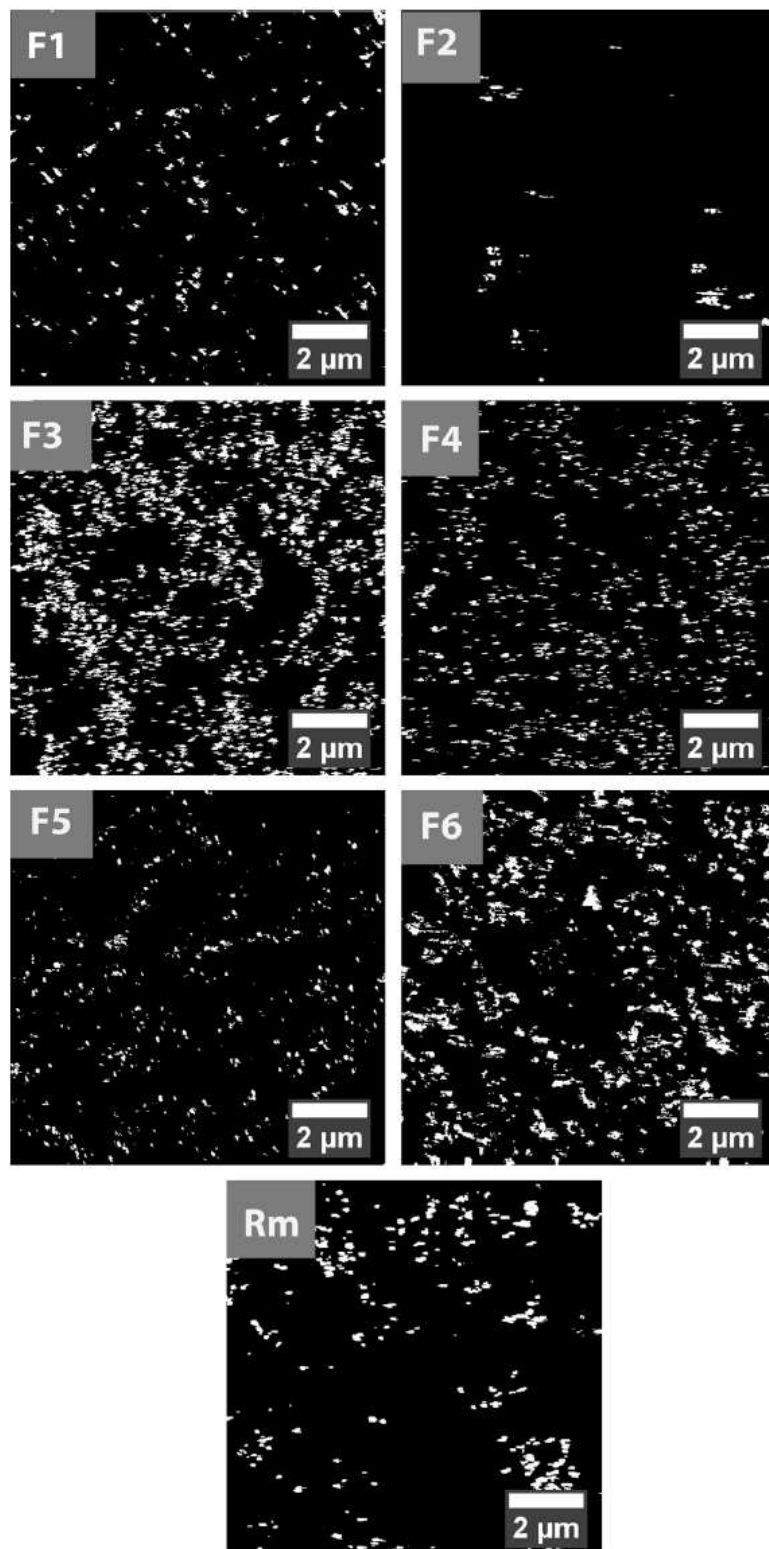
fröccsöntött mintában láthatólag jobb a diszperzió, kisebbek az üres tartományok és ritkábbak a klaszterek. Az F1 mintában szinte teljesen egyenletesnek mondható az eloszlás, nem jellemzőek a nagyobb sűrűsödések, az üres tartományok csak párszáz nanométeresek. Az F2 minta ezzel szemben jóval inhomogénebb, a sűrűbb részek több mikronos fürtökbe rendeződtek, de a köztük levő ritkás részek sem teljesen üresek. Viszonylag sok a rövid csőszakasz, ez a korábban említett, a képsíkra merőleges irányú esetleges orientálódás miatt lehet. Az F3 mintában sűrűbb és ritkább részekből álló hosszúkás klasztereket látunk, az üres vagy majdnem üres részek viszonylag nagyok. Az F4 mintában ehhez képest kisebbek a ritkás részek, üres részek nemigen láthatók, a sűrűsödések jellemző méretei kisebbek. Az F5 mintában még kisebbek a jellemző méretek, hosszúkás, keskeny klasztereket látunk és köztük szintén keskeny ritkás, de nem üres részeket. Az F6 mintában a párszáz nm-es sűrűbb gócok és közepesen sűrű részek nagyobb hosszúkás fürtökbe rendeződnek. Kicsit nagyobb arányban vannak ritkás részek, mint az F5-ben.

A TEM képek alapján határozottan kijelenthetjük, hogy a különböző paraméterekkel végzett fröccsöntés eltérő mikroszerkezetű, a kiinduló anyaghoz képest jelentősen módosult struktúrákat hozott létre. A szerkezetek kvalitatív képe és a makroszkopikus vezetőképesség között azonban nehéz összefüggést találni, nemigen látszik olyan tendencia a szerkezet alakulásában, amely a vezetőképességgel korrelálna. Könnyen belátható, hogy a vezetőképesség szempontjából lényeges morfológiai különbségek vizsgálatára nem a TEM az optimális módszer: TEM képeken ugyanúgy néznek ki a vezető hálózathoz kapcsolódó és az attól szeparált nanocsövek. Nem látjuk azt sem, hogy a képen egymást keresztező két CNT tényleg összeér-e vagy csak a vetületeik esnek egymásra.

Közvetlenül az elektromos vezetőképesség nagyfelbontású vizsgálatára alkalmas viszont a vezető tűs AFM. Amint korábban említettem, ennél a pásztázószondás mikroszkópos módszernél a minta és a tű közti mechanikai kölcsönhatás segítségével szabályozzuk a mérés közben a minta-tű távolságot és az elektromos vezetőképesség-mérés ettől független. Első közelítésben állandó erő hat a vezető tű és a minta között, így a köztük levő elektromos kontaktus ebből a szempontból minden pontban azonos minőségű. Az ultramikrotommal vágott felület ezen a méretskálán egyáltalán nem sima, amint ez a SEM képek alapján megítélhető, de, mint majd fogjuk látni, a módszer alkalmas arra, hogy ilyen jellegű mintákról használható információt adjon. Az átlagos AFM tűk görbületi sugara 3 – 5 nm, egy ilyen tűre párolgatott 20 nm vastag Pt-Ir bevonat hatására a görbületi sugár is legalább 20 nm körülire nőhet. A berendezés sajátosságaiból következően 512 x 512 pixel felbontású képeket tudunk készíteni, a leképezett terület maximum kb. 100 x 100  $\mu\text{m}$  lehet. A vizsgálatok során az adott mintákhoz a 10 x 10  $\mu\text{m}$ -os képméretet találtuk optimálisnak. Ez már kellően nagy ahhoz, hogy reprezentatív legyen, miközben a kisebb területről

készült, ezért nagyobb felbontású képeken elkülönülő részletek ennél a felbontásnál még többnyire elkülönülnek, kisebb felbontásnál viszont bizonyos részletek már összemosódnak. Egy pixel mérete ekkor kb. 20 nm-nek adódik. Figyelembe véve, hogy a tű görbületi sugara is legalább ennyi, ennél nagyobb felbontású mérésnek nincs értelme. Ez valamivel nagyobb, mint egy MWCNT átlagos átmérője, ezért nem várhatjuk, hogy egyedi nanocsöveket elkülöníthetünk a képeken, de nem vagyunk messze attól a felbontástól. Tapasztalataink szerint a módszer nem igazán alkalmas kvantitatív következtetések levonására. Egy kép felvétele közben is előfordulnak jelentős áramérték-ugrások, újra mérve egy-egy területen pedig akár egy kettes faktorról is eltérő értékeket kaptunk. Ennek a bizonytalanságnak az okai között lényegesek lehetnek a következők: A tű kopása miatt változhat annak görbületi sugara, alakja. A tűre tapadó vezető vagy szigetelő szennyeződések miatt változhat a kontaktus mérete, alakja, illetve akár a tű-minta kölcsönhatási erő is, ezáltal pedig a minta deformációs állapota, és emiatt a felületközeli CNT hálózat vezetőképessége. Tapasztalataink viszont azt mutatták, hogy a vezető és a szigetelő tartományok alakja, mérete elég jól reprodukálódik a megismételt mérések során. A fentieket megfontolva a mért CT-AFM képeket átalakítottuk egy bites (vezet – nem vezet) képekké: egy küszöbérték alatti áramerősség esetén szigetelőnek, afelett pedig vezetőnek tekintjük a mintát az adott pontban. A küszöbértéket minél kisebbre választottuk, de úgy, hogy a mérőrendszer zaját levágja. A konkrét érték az adott mérés beállításaitól függött. A dolgozatban bemutatott CT-AFM képeinken (lásd a 43. ábrát) a vezető tartományokat fehér, a szigetelőket fekete szín jelzi. Azokat a részeket fogjuk vezetőnek érzékelni, ahol a tű a fémes mintatartóval kontaktusban lévő CNT-vel érintkezik. A minta felületi morfológiája is befolyásolja, hogy egyetlen, a vezető hálózathoz kapcsolódó CNT hány pixelen érezteti a hatását. A felületből kiemelkedő CNT hozzáérhet nemcsak a tű hegyéhez, de az oldalához is, ahogy az végighalad a felületen. Egy vagy néhány pixel átmérőjű fehér foltok valószínűleg egy CNT-től erednek, ennél nagyobbak viszont több, egymáshoz közeli CNT-t jeleznek. A sűrűbb CNT klaszterek valószínűleg folytonos fehér foltként, ritkásabb klaszterek inkább közeli apróbb foltokból álló halmazként jelennek meg a CT-AFM képeken. Mindezek miatt nem várható, hogy az egy képen megjelenő fehér foltok összterülete arányos legyen a minta vezetőképességével, de várható ilyen korreláció, ha hasonló mintákat vizsgálunk.

A hat fröcsöntött, valamint a kiinduló minta egy-egy jellemző CT-AFM képe a 43. ábrán látható. A kiinduló anyag (Rm) CT-AFM képén a kis vezető foltok mellett elég nagy arányban láthatunk viszonylag nagy, tipikusan 150 – 250 nm átmérőjű foltokat. A foltok többnyire csoportokba rendeződnek, a csoportok közt pedig viszonylag nagy üres, szigetelő területek láthatók. A minta TEM képén, ezzel összhangban, nagyobb, változó sűrűségű CNT klaszterek láthatók.



**43. ábra** A kiinduló 3%-os kompozit (Rm), valamint a fröccsöntött minták CT-AFM képei

Nyilván ezek sűrűbb részei látszanak összefüggő nagyobb foltoknak a CT-AFM képen. A TEM képen a klaszterek közt viszonylag nagy üres részeket látunk, ezek a CT-AFM képen is jól kirajzolódnak nagyobb szigetelő részekként. A 280°C-on, 18 mm/s fröccsebességgel fröccsöntött F1 minta CT-AFM képen viszont kisebb átlagos átmérőjű, de egyenletesebben eloszlott vezető foltokat látunk, a köztük levő üres tartományok kisebbek. A minta TEM képen is látható ezzel összhangban, hogy a kiinduló anyaghoz képest sokkal jobb a CNT-k diszperziója, csak kisebb, ritkás klasztereket és egyedülálló CNT-eket látunk, üres részeket pedig alig. Nem zárható ki, hogy a TEM képen látható CNT-k egy része nem kapcsolódik a vezető hálózathoz, ezzel magyarázható, hogy a CT-AFM képen nagyobbak az üres részek. Az F2 minta esetén még inkább valószínű, hogy ez a helyzet, hiszen a CT-AFM képen csak elég ritkán elhelyezkedő, bár viszonylag nagyobb vezető foltok látszanak, csoportokba rendeződve, miközben a TEM képen a CNT-mentes tartományok jóval kisebbek. Az F3 minta (300°C hőmérséklet, 18 mm/s fröccsebesség) CT-AFM képen nagyon sok kis vezető foltot látunk, melyek sűrűn, fürtökbe rendeződve helyezkednek el. A minta TEM képen is világosan láthatók ezek a hosszúkás, nem túl sűrű klaszterek, köztük nem túl nagy térfogatarányt elfoglaló majdnem üres tartományokkal. Az ugyanúgy 300°C-on, de nagyobb, 30 és 42 mm/s fröccsebességgel készült F4 és F5 minták esetén a vezető foltok az F3-hoz hasonlóan főleg kicsik, de a sűrűségük és összmenyiségük a fröccsebesség növekedésével csökkenő tendenciát mutat. A megfelelő TEM képeken szintén megfigyelhetünk megnyúlt klasztereket, köztük CNT-ritka tartományokkal. Az F5 mintánál ezek a klaszterek és a köztük lévő tartományok kisebbnek látszanak, mint az F3 minta esetében. Az F4 köztes képet mutat, bár a TEM metszet vastagsági egyenetlenségei miatt ez nehezebben kivehető. Az F6 minta a legmagasabb hőmérsékleten, 320°C-on készült, 42 mm/s fröccsebességgel. A 300°C-os F3, F4 és F5 mintákkal ellentétben itt újra feltűnnek viszonylag jelentős számban nagyobb vezető foltok a nagyszámú kis folt mellett. A TEM képen itt is jól látszanak a változó sűrűségű, megnyúlt CNT-klaszterek.

A TEM eredményeket a CT-AFM vizsgálat nyújtotta információkkal kiegészítve a következőképpen értelmezhetjük a fröccsöntési folyamat során lezajló változásokat és a minták eltérő vezetési tulajdonságait: Tudjuk, hogy a fröccsöntés során az anyagban ható nyírófeszültség növekedése fokozza a diszperziót (Tiusanen et al 2012). A nyírófeszültség adott hőmérsékleten annál nagyobb, minél nagyobb a fröccsebesség, a hőmérséklet növekedésével viszont a viszkozitás csökkenése következtében adott fröccsebességnél egyre kisebb. Egy másik lényeges hatás a hőmérséklet növekedésével a polimerláncok egyre nagyobb mozgékonyasága. A kiinduló anyag TEM képen megfigyelhető viszonylag rossz diszperzió helyett az alacsony hőmérsékleten, közepes sebességgel fröccsöntött F1 minta nagyon jelentős diszperziót mutat. A nyírófeszültség ennél a mintánál az alacsony

hőmérséklet miatt viszonylag nagy volt, ez jelentősen szétozslatta a CNT klasztereket, de elég CNT-CNT kontaktus maradt ahhoz, hogy a vezető tartományok a CT-AFM szerint az egész felületen viszonylag egyenletesen, habár nem túl sűrűn megtalálhatók legyenek. Az F2 mintánál volt a legalacsonyabb hőmérséklet és a legnagyobb fröccssebesség, vagyis a legnagyobb nyírófeszültség. A jelek szerint ez már elég nagy volt, hogy a CNT-CNT kontaktusok jelentős részét megszüntesse. A minta nagy részeiben jól látszanak a nanocsövek a TEM képen, de a CT-AFM vizsgálat alapján csak kis részük kötődik a vezető hálózathoz. A közepes hőmérsékleten, egyre nagyobb sebességgel fröccsöntött F3, F4 és F5 minták sorozata is világosan mutatja, hogy a növekvő nyírófeszültség a kontaktusokat egyre nagyobb arányban szétválasztja, így egyre csökken a vezető foltok sűrűsége és összterülete, egyre kevesebb CNT kapcsolódik a vezető hálózathoz. Az F3 minta TEM és CT-AFM képei is azt mutatják, hogy a kiinduló anyaghoz képest ebben a mintában ritkásabbak a klaszterek, viszont térfogatarányuk megnőtt az üres polimer részekhez képest. Ennek magyarázata az lehet, hogy ezen a közepes hőmérsékleten a polimerláncok mozgékonyasága már nagyobb volt, a klaszterek CNT-CNT kötéseinek egy részének felszakadásával a polimer jobban behatolt a nanocsövek közé és mintegy "felfújta" a klasztereket. A CNT klaszterek méretcsökkenése az F3-tól az F5 felé haladva arra utal, hogy a kötések egyre nagyobb arányban történő felszakadása mellett a növekvő fröccssebesség hatására nagyobb méretskálán is történt keveredés. A legmagasabb hőmérsékleten készült F6 mintában a nagy fröccssebesség ellenére a nyírófeszültség kicsi volt. A kiinduló mintához képest itt is ritkábbak a klaszterek és kisebb arányban találhatók üres polimer tartományok, az F3 mintához hasonlítva viszont a CT-AFM képen itt gyakoribbak a nagyobb vezető foltok. Feltételezhetjük, hogy a kisebb nyírófeszültség következtében több sűrűbb klaszter megmaradt, de a még nagyobb mobilitás hatására egy másodlagos agglomerálódás is elképzelhető. Az alacsony viszkozitású, gyorsan folyó ömledékben a polimer szálak és a nanocsövek is mozgékonyabbak, a CNT-k nagyobb valószínűséggel kontaktusba kerülnek és ezen kontaktusok egy részénél összetapadnak. Az időben és térben változó nyíróerők és kohéziós erők együttes hatása egy olyan dinamikus egyensúlyt hoz létre, amelyben valószínűbb a sűrűbb klaszterek jelenléte, mint az alacsonyabb hőmérsékleten, nagyobb nyírófeszültségekkel fröccsöntött többi mintában.

Érdekes a vezető tartományok összterületét összevetni a minták fajlagos vezetőképeségével. A 8. táblázat utolsó oszlopa mutatja a CT-AFM képek fehér (vezető) pixeleinek százalékos arányát az összes pixelhez viszonyítva, vagyis közelítőleg azt, hogy az adott minta vizsgált keresztmetszete milyen arányban vezető. Nem meglepő, hogy a legnagyobb fajlagos ellenállású mintához tartozik a legkisebb arányú vezető terület, a legkisebb fajlagos ellenállású mintához pedig a legnagyobb. A többi minták értékei a két

szélsőség közt találhatók, de monoton függés nem figyelhető meg. Az azonos hőmérsékleten fröccsöntött F3, F4 és F5 minták mutatnak egy tendenciát, kisebb vezető területhez nagyobb fajlagos ellenállás tartozik, de ezekkel összehasonlítva az F2 minta fajlagos ellenállása a vezető területéhez képest alacsony, az F6-os mintáé magas. Természetesen a kérdés alaposabb tárgyalásához az egyes pontokban folyó áramok itt figyelmen kívül hagyott nagyságát is számításba kéne venni, valamint a CNT-knek a fröccsöntés irányához képesti esetleges orientálódását. Bizonyos esetekben nagy eltérések lehetnek a fröccsöntött tárgy belső és a formához közeli külső része között a nanocsövek orientációjában az eltérő nyírófeszültség és hűlési sebesség miatt. 2% MWCNT koncentrációjú polikarbonát alapú, 280°C-on, 150 mm/s fröccssebességgel fröccsöntött kompozit esetén 2  $\mu\text{m}$  mélységben jelentősnek találták az orientációt Villmow és munkatársai (Villmow et al 2008), míg nagyobb mélységekben nem tapasztaltak eltérést a véletlenszerű orientációtól. Ez egyfajta mag-héj hatás, mely jelentősen befolyásolhatja a minták tömbi fajlagos ellenállását. Az általunk alkalmazott CT-AFM-es módszer alkalmasnak látszik a CNT-k orientálódásával kapcsolatos jelenségek tanulmányozására, de mintáinkon ennek a körülménynek a vizsgálatához további minták preparálása és mikroszkópos vizsgálata volna szükséges.

## 5. Tézisek

1.1. Elsőként vizsgáltam transzmissziós elektron- és optikai mikroszkópiával különböző orientációjú  $p^+$  adalékolású sík **szilícium egykristály** szeletek, valamint ugyanazon szeleten kialakított **különböző [(001), (111) és köztes] orientációjú fazetták felületein elektrokémiai marással előállított pórusos szilícium** rétegekben a pórusok orientációját. Megállapítottam, hogy a pórusok lokálisan mindig a felület-normálishoz legközelebbi **<100> irányt követik, emiatt (001) és köztes orientációjú felületeken** szabályos, egymással párhuzamos csatornákból álló pórusszerkezet alakul ki, **míg (111) felület esetén** a három <100>-típusú irány ekvivalens, statisztikusan **mindhárom irány előfordul**, így ezek kombinációjából átlagosan egy a felületre merőleges, de lokálisan szabálytalan irányultság adódik. [T1]

1.2. **Nedveskémiai marással kialakított pórusos szilícium rétegek** keresztmetszeti TEM vizsgálatával kimutattam, hogy az **n és kis adalékoltságú p szilícium esetén a kialakuló pórusos réteg porozitása** a tömbi szilícium – pórusos szilícium határfelülettől a minta felszíne felé haladva **fokozatosan nő** a tömör anyagtól a még éppen öntartó szerkezetig. Ezzel értelmezhető az az irodalomban leírt megfigyelés, hogy ezeknek a rétegeknek a vastagsága nem növelhető egy, a kristály adalékoltságától és a maró oldat összetételétől függő érték fölé. Erősen adalékolts p ( $p^+$ ) **kristályok esetén a pórusos réteg morfológiája a mélységtől független**, az eredeti felszín megőrződik. A morfológiai eltérést azzal magyaráztam, hogy a  $p^+$  kristály esetében csak a pórusos/tömbi szilícium határfelületen történik oldódás, míg a többi esetben minden, a marószerrel érintkező felületen. [T2]

- 1.3. Megállapítottam, hogy az anizotrop, mezopórusos szerkezetű **pórusos szilícium felülete** az extrém nagy pórusmélység és kis pórusátmérő ellenére konformálisan **bevonható** atomi rétegű epitaxia (ALE, későbbi nevén atomi rétegű leválasztás, **ALD**) módszerével. A **leválasztott ónoxid réteg** keresztmetszeti TEM vizsgálata során igazoltam, hogy **rövidebb ciklusidők** esetén a **réteg folytonosan** borítja a felületet, míg az optimálisnál **hosszabb ciklusidő** esetén a rétegszerű elrendeződés helyett **különálló ónoxid nanokristályok** jelenlétét mutattam ki. Ezek jelenlétét a felület-kontrollált ALD-jellegű reakció helyett a kétféle prekursor gáztérben történő keveredése által okozott CVD reakcióval magyaráztam. [T3, T4]
2. TEM vizsgálatokon alapulva pontosítottam a **gömb alakú MCM-41 szintetikus mezopórusos szilikát részecskék szerkezeti modelljét**. Megállapítottam, hogy a **részecskék** ideális esetben nagyrészt **egymással párhuzamos**, átlagosan sugárirányú, egyforma átmérőjű és egyforma hosszú **csövecskékből álló doménjai közötti átmeneti tartományt** rövidebb, szintén közel sugárirányú, **ugyanolyan átmérőjű csövecskék töltik ki**. Vastartalmú részecskék esetén a **növekvő koncentrációval** (Si/Fe arány: 100, 50, 20 és 10) a **rendezettség csökkenését** állapítottam meg a 100-as aránynál a vas nélküli mintához hasonlóan rendezett pórusszerkezetű, gömb alakú szemcséktől a 10-es aránynál jellemző szabálytalan alakú, rendezetlen mezopórusos szerkezetű szemcsékig. [T5]
3. **Víz alatt**, két grafitpálca közt létrehozott **váltóáramú ívkisülés** hatására képződő üledék TEM vizsgálatával elsőként állapítottam meg, hogy váltóáramú víz alatti ívkisüléssel is **létrehozhatók többfalú szén nanocsövek** (MWCNT-k). A vízből kiszűrt üledékben a nanocsövek tipikusan többfalú grafitos nanoszemcsékkel (ún. **nanohagymákkal**) együtt, **agglomerátumokba összetapadva** jelennek meg, a növesztés körülményeitől függetlenül a **nanocsövek és nanohagymák**

**térfogataránya kb. 50%. A reakció feltételeinek vizsgálata megmutatta, hogy a nanoszerkezetek hozama és aránya akkor a legmagasabb, ha az elektródák 90°-os szöget zárnak be. [T6, T7]**

**4. Egyfalú szén nanocsövek MgO hordozós Co katalizátoron** metánból, hidrogén vivőgáz segítségével 950°C-on történő katalitikus növesztésénél vizsgáltam a keletkező anyag összetételét a növesztési paraméterek függvényében. Megállapítottam, hogy a kvarccsónakban a kemencébe helyezett porszerű **katalizátorréteg vastagságát növelve** a teljes kivált szén mennyiségén belül **a CNT-k aránya csökken**. Ezt azzal magyaráztam, hogy a katalizátorréteg mélyebb részeiben a lassabb gázcserélődés miatt a gázösszetétel eltér az optimálistól, ezért itt kevésbé hatékony a CNT képződés. A **reakcióidő függvényében** vizsgálva a **CNT-k relatív mennyiségét** azt tapasztaltam, hogy az első öt perc után még nagyon kicsi a CNT arány, **10 perc után mutat maximumot**, ennél hosszabb reakcióidők esetén pedig újra csökken. A tapasztalt jelenségeket a két versengő folyamat, a CNT növekedés és az amorf szén leválás eltérő dinamikájával magyaráztam: a CNT növekedés egy inkubációs szakasz után kezdődik, majd egy maximum után a katalizátorszemcsék deaktiválódásával lecseng. [T8, T9]

**5.1. Ferrocén/benzol oldat porlasztásos pirolízisével** kvarc felületen növesztett rétegeket vizsgáltam tömegméréssel és többféle mikroszkópos módszerrel. Megállapítottam, hogy a **875–925°C-os hőmérséklet-tartomány az, amelyben túlnyomórészt MWCNT-k képződnek, ezek** nagyrészt rendezetten, a felületre merőlegesen állnak, sűrű erdőszerű réteget alkotva. A reakció-paraméterek CNT-növekedés szempontjából optimális tartományán belül a **magasabb hőmérsékleten, magasabb ferrocénkoncentrációval**, illetve magasabb **oldatsebességgel növesztett minták** esetén a kisebb átmérőjű nanocsövek szignifikánsan nagyobb arányát és emiatt

**bimodális átmérőeloszlást** tapasztaltam, valószínűleg egy **másodlagos**, az elsődlegesen nőtt nanocsövek felületéről kiinduló **növekedési** folyamat hatására. [T10]

5.2. Megállapítottam, hogy tiszta ferrocén helyett **ferrocén/nikkelocén**, illetve **ferrocén/kobaltocén keveréket** alkalmazva a benzol/ferrocén oldatnál optimálisnak talált paraméterekkel, mindkét esetben **nagyobb lett a keletkezett CNT mennyiség és szabályosabbak a CNT-k**, mint a tiszta ferrocén esetén. [T7]

5.3. Megállapítottam, hogy **benzol helyett** xilol, toluol, n-pentán, n-hexán, n-heptán, n-oktán, ciklohexán, ciklohexanon **oldószereket** alkalmazva a növesztésnél a benzol/ferrocén oldatnál optimálisnak talált paraméterekkel, a **legnagyobb**, a benzolénál is nagyobb CNT **hozam xilol esetén érhető el**. [T7]

5.4. **Nitrogén és kén heteroatomok beépülésének** hatását vizsgáltam a keletkező szén nanocsövek morfológiájára és mikroszerkezetére porlasztásos pirolízis kísérletekben a benzol-ferrocén oldat benzolját piridinre ( $C_5H_5N$ ), illetve tiofénre ( $C_4H_4S$ ) cserélve. Megállapítottam, hogy a **piridin** esetén főként ún, **kúptorony szerkezetű** csőszerű objektumok jönnek létre, nagyjából **egyenes falúak**, 10 és 80 nm közötti átmérővel, kisebb arányban pedig nagy (100 – 300 nm közötti), de egyenetlen átmérőjű szabálytalan csövek. A csövek egy része bambuszos szerkezetű, vagyis központi csatornáját helyenként egy vagy néhány réteg vastagságú szabálytalan vagy kváziperiodikus elhelyezkedésű bezáródások szakítják meg. **Tiofén esetén** nagyobb arányban voltak jelen a benzolnál jellemző normál többfalú szén nanocsövek, kisebb arányban viszont lényegesen nagyobb, több száz nm-es átmérőjű, **rövid, kúptorony szerkezetű, gyakran elágazásokat, könyököket**

**tartalmazó alakzatok**, valamint katalizátorszemcsékhez kapcsolódó **szén nanokúpok** jelenlétét állapítottam meg. [T10, T11, T12]

5.5. **Kisebb piridinkoncentrációkkal** (5, 25, 50 és 75% piridin/benzol arány) készült minták esetén a kúptorony szerkezetű alakzatok a jellegzetes **CVD nanocsövekkel vegyesen** fordulnak elő, **arányuk a növekvő piridin-koncentrációval nő**. Piridin esetén is megfigyeltem **elágazó nanocsövek** megjelenését, de a vizsgált összetétel-halmazban **csak az 5% piridint tartalmazó oldatból** növesztett mintában. [T11, T12]

6.1. **Különböző módszerekkel növesztett, különbözőképpen módosított szén nanocsövek** véletlenszerű hálózatainak ellenállásváltozását vizsgáltam különféle szerves oldószerek, víz és ammónia **gőzök hatására**. Megállapítottam, hogy az **ellenállásváltozás mértéke** az egyes gőzök esetén jelentős **különbségeket mutat a szén nanocső növesztési és módosítási előéletétől függően**, módot nyújtva **szелеktiv kémiai érzékelésre**. Megmutattam, hogy az átlagos ellenállásváltozás **mértéke** a vizsgált minták esetén egyértelmű **korrelációt mutat a nanocsövek felületi hibáinak feltételezett sűrűségével**. [T13]

6.2. Igazoltam, hogy makroszkopikus **véletlenszerű CNT hálózatok** és azonos eredetű **egyedi CNT szálak** különféle gőzök hatására létrejövő ellenállásváltozását **különböző mechanizmus okozza**. **Egyedi CNT-CNT kereszteződések** vizsgálatával valószínűsítettem, hogy a hálózatok esetén a ellenállásváltozásáért dominánsan valamilyen, a **CNT-CNT kontaktusok ellenállásváltozását** okozó mechanizmus felelős. [T14]

7. Elsőként alkalmaztam a **vezető tűs atomerőmikroszkópia** (C-AFM) módszerével nyert **lokális vezetőképesség-eloszlás** térképeket **fröccsöntött MWCNT/polikarbonát kompozitok** fröccsöntési paramétereiktől függő makroszkopikus vezetési tulajdonságainak értelmezésére. Komparatív mikroszkópai (optikai mikroszkópia, C-AFM és TEM) vizsgálatokkal kísérletileg igazoltam azt a feltételezést, hogy a fröccsöntés közben az ömledékben ható, azonos hőmérsékleten a fröccssebességgel arányos **nyírófeszültség növekedése** a nanocsöveket egyre inkább **szétválasztja egymástól, csökkentve ezzel a vezető hálózat sűrűségét** és ezáltal a tömbi fajlagos ellenállás növekedését eredményezi. [T15]

## 6. A tézisek alapjául szolgáló tudományos közlemények

- [T1] Vázsonyi É, Battistig G, **Horváth ZE**, Fried M, Kádár G, Pásztai F, Cantin JL, Vanhaeren D, Stalmans L, Poortmans J: *Pore propagation directions in p+ porous silicon*, Journal of Porous Materials 7. 57-61 (2000)
- [T2] Vázsonyi É, Szilágyi E, Petrik P, **Horváth ZE**, Lohner T, Fried M, Jalsovszky G: *Porous silicon formation by stain etching*, Thin Solid Films 388. 295-302 (2001)
- [T3] Dücső Cs, Khanh NQ, **Horváth Z**, Bársony I, Utriainen M, Lehto S, Nieminen M, Niinistö L: *Deposition of Tin Oxide into Porous Silicon by Atomic Layer Epitaxy*, J. Electrochem. Soc. 143. 683-687 (1996)
- [T4] Utriainen M, Lehto S, Niinistö L, Dücső Cs, Khanh NQ, **Horváth ZE**, Bársony I, Pécz B: *Porous silicon host matrix for deposition by atomic layer epitaxy*, Thin Solid Films 297. 39-42 (1997)
- [T5] Szegedi Á., Kónya Z, Méhn D, Solymár E, Pál-Borbély G, **Horváth ZE**, Biró LP and Kiricsi I: *Spherical mesoporous MCM-41 materials containing transition metals: synthesis and characterization*, Applied Catalysis A 272. 257-266 (2004)
- [T6] Biró LP, **Horváth ZE**, Szalmás L, Kertész K, Wéber F, Juhász G, Radnóczy G, Gyulai J: *Continuous carbon nanotube production in underwater AC electric arc*, Chemical Physics Letters 372. 399 –402 (2003)
- [T7] **Horváth ZE**, Kertész K, Pethő L, Koós AA, Tapasztó L, Vértesy Z, Osváth Z, Darabont AI, Nemes-Incze P, Sárközi Zs and Biró LP: *Inexpensive, Upscalable Methods For Nanotube Growth*, Curr. Appl. Phys. 6. 135-140 (2006)
- [T8] **Horváth ZE**, Biró LP, Van Tendeloo G, Tondeur C, Bister G, Pierard N, Fonseca A and B.Nagy J: *Optimization of the catalyst amount and reaction time in single wall nanotube production*, Solid St. Phenom. 94. 271-274 (2003)
- [T9] B.Nagy J, Bister G, Fonseca A, Méhn D, Kónya Z, Kiricsi I, **Horváth ZE**, and Biró LP: *On the growth mechanism of single-walled carbon nanotubes by catalytic carbon*

*vapor deposition on supported metal catalysts*, J. Nanosci. Nanotechnol. 4. 326-345 (2004)

[T10] Tapasztó L, Kertész K, Vértesy Z, **Horváth ZE**, Koós AA, Osváth Z, Sárközi Zs, Darabont Al, Biró LP: *Diameter and morphology dependence on experimental conditions of carbon nanotube arrays grown by spray pyrolysis*, Carbon 43. 970-977 (2005)

[T11] Nemes-Incze P, Daroczi N, Sarkozi Z, Koos AA, Kertesz K, Tiprigan O, **Horvath ZE**, Darabont AL, Biro LP: *Synthesis of bamboo-structured multiwalled carbon nanotubes by spray pyrolysis method, using a mixture of benzene and pyridine*, J. Optoelectron. Adv. Mater. 9. 1525-1529 (2007)

[T12] Tiprigan O, Koós AA, Nemes-Incze P, **Horváth ZE**, Sárközi Zs, Simon S, Darabont Al, Biró LP: *Obtaining bamboo-structured, multiwalled carbon nanotubes using the spray pyrolysis method*, J. Optoelectron. Adv. Mater. 9. 617–620 (2007)

[T13] **Horvath ZE**, Koos AA, Kertesz K, Molnar G, Vertesy G, Bein MC, Frigyes T, Meszaros Z, Gyulai J and Biro LP: *The role of defects in chemical sensing properties of carbon nanotube films*, Appl. Phys. A 93. 495-504 (2008)

[T14] Neumann PL, Obreczán VI, Dobrik G, Kertész K, Horváth E, Lukács IE, Biró LP, **Horváth ZE**: *Different sensing mechanisms in single wire and mat carbon nanotubes chemical sensors*, Appl. Phys. A 117. 2107-2113 (2014)

[T15] Kiss-Pataki B, Tiusanen J, Dobrik G, Vértesy Z, **Horváth ZE**: *Visualization of the conductive paths in injection moulded MWNT/polycarbonate nanocomposites by conductive AFM*, Compos. Sci Technol. 90. 102-109 (2014)

## 7. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel és hálával tartozom elsőként Biró László Péter akadémikusnak, az ő révén kapcsolódhattam be a szén nanocsövekkel kapcsolatos kutatásokba. Kollégaként, munkahelyi vezetőként és barátként is nagy szerepe volt az itt ismertetett eredmények létrejöttében. Külön köszönöm a disszertációm átolvasását és ezzel kapcsolatos javaslatait.

Köszönöm Dr. Radnóczy Györgynek, hogy a transzmissziós elektronmikroszkópia módszerére és az ionsugaras mintapreparálásra megtanított és az azóta eltelt időben is számos esetben számíthattam segítségére.

Köszönöm Gyulai József akadémikusnak, az MTA MFA volt igazgatójának, hogy nemcsak mint igazgató és esetenként projektvezető biztosította a kutatáshoz szükséges feltételeket, de tudásával, széleskörű tapasztalataival is hozzájárult a kutatások sikeréhez.

Köszönöm Bársony István akadémikusnak, az MTA MFA, jelenleg MTA EK MFA igazgatójának a kutatási feltételek biztosítását és a rendszeres biztatást a disszertáció írására.

Köszönöm társszerzőimnek, munkatársaimnak az együttműködést, külön kiemelném néhányukat, akiktől sokat tanultam: Vázsonyi Éva, Szegedi Ágnes, Prof. Darabont Sándor, Prof. B.Nagy János, Dücső Csaba, valamint néhány fiatal kollégámat, akiknek a lelkesedése, kitartása engem is motivált: Koós Antal Adolf, Osváth Zoltán, Kertész Krisztián, Tapasztó Levente, Nemes-Incze Péter, Dobrik Gergely, Kiss-Pataki Bernadeth, Neumann Péter.

Köszönöm az anyagi támogatást az alábbi projekteknek:

EU COPERNICUS PORIS (CP940963), FP5 NANOCOMP HPRN-CT-2000-0037, HPRN-CT-2002-00209, FP5 Centre of Excellence ICAI-CT-2000-70029, FP7 Marie Curie ITN „CONTACT” Nr. 238363, OSTC-PAI-IUAP n° 5/1 (Belgium)

OTKA T023547, F020736, T030435, T030441, F019165, T037952, F038249, T043685, T049182, T043704, K67793, OTKA-NKTH NI67851

NKFP 035/2001, FKFP 216/2001, MTA-MEH „Nanogas”

Utazási támogatások: Fonds National de la Recherche Scientifique (Belgium), Koninklijke Vlaamse Akademie van Belgie, Magyar Tudományos Akadémia

## 8. Fontosabb jelölések és rövidítések

|                   |                                                                                                        |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AFM               | Atomerő-mikroszkópia                                                                                   |
| ALD, ALE          | Atomi rétegű leválasztás                                                                               |
| BS, RBS           | Ionvisszaszórásos spektrometria                                                                        |
| CBED              | Konvergens sugarú elektrondiffrakció                                                                   |
| CNT               | Szén nanocső                                                                                           |
| CT-AFM            | Vezető tűs atomerőmikroszkóp                                                                           |
| CVD               | Kémiai gőzfázisú leválasztás                                                                           |
| DAP               | diamino-propán                                                                                         |
| EDS, EDX          | Energiadiszperzív röntgenspektrometria                                                                 |
| EELS              | Elektron-energiaveszteségi spektroszkópia                                                              |
| FFT               | Gyors Fourier-transzformáció                                                                           |
| LED               | Fényemittáló dióda                                                                                     |
| MCM-41            | A Mobile cég kutatói által előállított egyfajta rendezett mezopórusos szilikát szerkezet               |
| MWCNT             | Többfalú szén nanocső                                                                                  |
| n, n <sup>+</sup> | olyan adalékolt félvezető, amelyben többségében negatív töltésű (elektron) töltéshordozók vannak jelen |
| p, p <sup>+</sup> | olyan adalékolt félvezető, amelyben többségében pozitív töltésű (lyuk) töltéshordozók vannak jelen     |
| PMMA              | Poli-metil-metakrilát                                                                                  |
| PS                | Pórusos szilícium                                                                                      |
| RBS               | Lásd: BS                                                                                               |
| SAED              | Határolt területű elektrondiffrakció                                                                   |
| SEM               | Pásztázó elektronmikroszkópia                                                                          |
| SIMS              | Másodlagosion-tömegspektrometria                                                                       |
| STEM              | Pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópia                                                           |
| STM               | Pásztázó alagútmikroszkópia                                                                            |
| SWCNT             | Egyfalú szén nanocső                                                                                   |
| TEM               | Transzmissziós elektronmikroszkópia                                                                    |
| TOM               | Transzmissziós optikai mikroszkópia                                                                    |
| UHV               | Ultra-nagyvákuum                                                                                       |
| XRD               | Röntgendiffrakció                                                                                      |
| XTEM              | Keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópia                                                    |

## 9. Az értekezésben hivatkozott további irodalom

- Amelinckx s, Zhang XB, Bernaerts D, Zhang XF, Ivanov B, B.Nagy J: Science 265. 635 (1994)
- Archer RJ: J. Phys. Chem. Solids 14. 104 (1960)
- Arnold MS, Green AA, Hulvat JF, Stupp SI & Hersam MC: Nat. Nanotech. 1. 60–65 (2006)
- Audier M, Oberlin A, Coulon M J: Cryst. Growth 55. 549–556 (1981)
- Bachtold A, Strunk C, Salvetat JP, Bonard JM, Forro L, Nussbaumer T, Schonenberger C: Nature 397. 673 (1999)
- Bacon R: Journal of Applied Physics 31. 283–290 (1960)
- Baker RTK, Waite RJ: J. Catalyst 37. 101–105 (1975)
- Baker RTK, Kim MS, Chambers A, Park C, Rodriguez NM: Stud. Surf. Sci. Catal. 111. 99 (1997)
- Balkus KJ Jr.: Synthesis of Large Pore Zeolites and Molecular Sieves, in Progress in Inorganic Chemistry Vol. 50, ed: Karlin KD, John Wiley & Sons (2001)
- Bandaru PR, Daraio C, Jin S, Rao AM: Nature Materials 4. 663 (2005)
- Barrer RM: Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London (1982)
- Bauhofer W and Kovacs JZ: Compos. Sci. Technol. 69. 1486–1498 (2009)
- Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz ME, Kresge CT, Schmitt KD, Chu CT-W, Olson DH, Sheppard EW, McCullen SB, Higgins JB, Schlenker JL: J. Am. Chem. Soc. 114. 10834 (1992)
- Bethune DS, Kiang CH, de Vires MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J and Beyers R: Nature 363. 605–7 (1993)
- Binnig G, Quate CF, Gerber C: Atomic Force Microscope, Physical Review Letters 56. 930-933 (1986)
- Biró LP, Horváth ZE, Koós AA, Osváth Z, Vértesy Z, Darabont AI, Kertész K, Neamtu C, Sárközi Zs, Tapasztó L: J. Optoelectron. Adv. Mater. 5. 661 – 666 (2003)
- Biró LP, Lazarescu SD, Thiry PA, Fonseca A, B.Nagy J, Lucas AA, Lambin P: Europhys. Lett. 50. 494 (2000)
- Biró LP, Khanh NQ, Vértesy Z, Horváth ZE, Osváth Z, Koós A, Gyulai J, Kocsonya A, Kónya Z, Zhang XB, Van Tendeloo G, Fonseca A and B.Nagy J: Mat. Sci. Eng. C 19. 9 – 13 (2002)
- Bonard JM, Forró L, Ugarte D, de Heer WA, and Châtelain A: Eur. Chemistry Chronicle 3. 9–16 (1998)
- Broglie, L: "La nouvelle dynamique des quanta". Électrons et Photons: Rapports et Discussions du Cinquième Conseil de Physique. Solvay. (1928)
- Canham LT: Appl. Phys. Lett. 57. 1046-1048 (1990)
- Charlier JC, Blase X, Roche S: Rew. Mod. Phys. 79. 677–732 (2007)
- Chen CY, Burkett SL, Li HX, Davis ME: Micropor. Mater. 2. 27 (1993)
- Cheng H, Li F, Su G, Pan H, Dresselhaus M: Appl. Phys. Lett. 72. 3282–3284 (1998)
- Chernozatonskii LA: Phys. Lett. A 172. 173 (1992)
- Cheung CL, Kurtz A, Park H, Lieber CM: J. Phys. Chem. B. 106. 2429-33 (2002)

- Chuang SF, Collins SD and Smith RL: Appl. Phys. Lett. 55. 675 (1989)
- Choi N, Uchihashi T, Nishijima H, Ishida T, Mizutani W, Akita S, Nakayama Y, Ishikawa M, Tokumoto H: Jpn. J. Appl. Phys. 39. 3707-3710 (2000)
- Choi WB, Chung DS, Kang JH, Kim HY, Jin YW, Han IT, Lee YH, Jung JE, Lee NS, Park GS, Kim JM: Appl. Phys. Lett. 75. 3129-3131 (1999)
- Collins PG, Bradley K, Ishigami M, Zettl A: Science 287. 1801 – 1804 (2000)
- Colomer JF, Stephan C, Lefrant S, Van Tendeloo G, Willems I, Konya Z, Fonseca A, Laurent Ch, B.Nagy J: Chem. Phys. Lett. 317. 83-89 (2000)
- Coratger R, Sivel V, Ajustron F, Beauvillain J: Micron 25. 371-385 (1994)
- Crommie MF, Lutz CP, Eigler DM: Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas, Nature 363. 524-527 (1993)
- Cullis AG, Canham LT and Calcott PDJ: J. Appl. Phys. 82. 909-965 (1997)
- Dai HJ: Surf. Sci. 500. 218–241, (2002)
- Deepak FL, Govindaraj A, Rao CNR: Chem. Phys. Lett. 345. 5-10 (2001)
- Dresselhaus MS, Dresselhaus G and Eklund P C: *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, Academic Press, San Diego (1996)
- Dresselhaus MS, Dresselhaus G and Avouris P (Eds.): *Carbon nanotubes*, Springer, Berlin (2001)
- Du FM, Fischer JE, Winey KI: Phys. Rev B 72. 121404 (2005)
- Dunlap BI: Phys. Rev. B 46. 1933 (1992)
- Duresberg GS, Muster J, Byrne HJ, Roth S, Burghard M: Appl. Phys. A 69. 269-274 (1999)
- Ebbesen TW (editor): *Carbon Nanotubes, Preparation and Properties*, CRC Press, New York (1996)
- Eukel CJM, Branebjerg J, Elwenspoek M, Van De Pol FCM: IEEE Electron Dev. Lett. 11. 588 (1990)
- Firouzi A, Kumar D, Bull LM, Besier T, Sieger P, Huo Q, Walker SA, Zasadzinski JA, Glinka C, Nicol J, Margolese D, Stucky BF, Chmelka BF: Science 267. 1138 (1995)
- Fuller CS, Ditzenberger JA: J. Appl. Phys. 27. 544-553 (1956)
- Fultz B, Howe J: *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, ISBN 3-540-67841-7 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (2001)
- Freyhardt CC, Tsapatsis M, Lobo RF, Balkus KJ, Davis ME: Nature 381. 295 (1996)
- Gothard N, Daraio C, Gaillard J, Zidan R, Jin S, Rao AM: Nano Letters 4. 213 (2004)
- Gregg JS, Sing KSW: *Adsorption, surface area, and porosity*, London, Academic Press, 111 (1982)
- Griffin BJ: Charge contrast imaging of material growth and defects in environmental scanning electron microscopy—linking electron D emission and cathodoluminescence, Scanning 22. 234–242 (2000)
- Grün M, Lauer I, Unger KK: Adv. Mater. 9. 254 (1997)
- Halimaoui A, Oules C, Bomchil G, Bsiesy A, Gaspard F, Herino R, Ligeon M and Muller F: Appl. Phys. Lett. 59. 304-306 (1991)
- Han J, Anantran MP, Jaffe RL, Kong J, Dai H: Phys. Rew. B. 57. 14983-14989 (1998)
- Hawkes PW: Phil. Trans. R. Soc. A 367. 3637-3664 (2009)

- Hernadi K, Thien-Nga L, Forro L: J. Phys. Chem. 105. 12464-12468 (2001)
- Huo Q, Margolese DI, Ciesla U, Demuth DG, Feng P, Gier TE, Sieger P, Firouzi A, Chmelka BF, Schüth F, Stucky GD: Chem. Mater. 6. 1176 (1994)
- Iijima S: Nature 354. 56 (1991)
- Iijima S and Ichihashi T: Nature 363. 603–5 (1993)
- Iijima S, Yudasaka M, Yamada R, Bandow S, Suenaga K, Kokai F, Takahashi K: Chem. Phys. Lett. 309. 165-170 (1999)
- Inagaki S, Fukushima Y, Kuroda K: J. Chem. Soc. Chem Commun 680. (1993)
- Ishigami M, Cumings J, Zettl A: Chem. Phys. Lett. 319. 457-459 (2000)
- Jaszczak JA, Robinson GW, Dimovski S, Gogotsi Y: Carbon 41. 2085–92 (2003)
- Jorio A, Dresselhaus G, Dresselhaus MS (eds.): Carbon Nanotubes, Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications, in Topics in Applied Physics series vol. 111 (2008), Springer, ISBN: 978-3-540-72864-1 (Print) 978-3-540-72865-8 (Online)
- Journet C, Maser WK, Bernier P, Loiseau A, delaChapelle ML, Lefrant S, Deniard P, Lee R, Fischer JE, Nature 388. 756-758 (1997)
- Kalem S, Rosenbauer M: Appl. Phys. Lett. 67. 2551 (1995)
- Kamalakaran R, Terrones M, Seeger T, Kohler-Redlich P, Ruhle M, Kim YA, Hayashi T, Endo M: Appl. Phys. Lett. 77. 3385-3387 (2000)
- Kelly MT, Chun JKM, Bocarsly AB: Appl. Phys. Lett. 64. 1693 (1994)
- Kim TY, Lee KR, Eun KY, Oh KH: Chem. Phys. Lett. 372. 603-607 (2003)
- Kong J, Franklin NR, Zhou CW, Chapline MG, Peng S, Cho KJ, Dai HJ: Science 287. 622 - 625 (2000)
- Kónya Z, Biró LP, Hernádi K, B.Nagy J, Kiricsi I: *Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei*, Akadémiai Kiadó, Budapest (2001)
- Koos AA, Kertesz K, Adam M, Ducso C, Horvath ZE, Biro LP, Barsony I, Gyulai J, Konya Z, Kiricsi I: Carbon nanotubes - towards artificial nose implementation, In: • Mason Andrew J et al. (eds.), 5th IEEE Sensors Conference, Daegu, South Korea, 2006.10.22-2006.10.25. Piscataway: IEEE, 2006. pp. 1395-1399. (ISBN:1424403758)
- Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS: Nature 359. 710 (1992)
- Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF and Smalley RE: Nature 318. 162–4 (1985)
- Kukovecz A, Kónya Z. Nagaraju N. Willems I, Tamasi A, Fonseca A, Nagy JB, Kiricsi I: Phys. Chem. Chem. Phys. 2. 3071 (2000)
- Kumar B, Castro M, Feller JF: Chem. Sens. 3. 20 (2013)
- Kumar M, Ando, Y: J. Nanosci. Nanotech. 10. 3739-3758 (2010)
- Kürti J: Fizikai Szemle **2007/3**, 106–109 (2007)
- Lebedev OI, Van Tendeloo G, Collart O, Cool P, Vansant EF: Solid State Sci. 6. 489 (2004)
- Lehmann V: Electrochemistry of Silicon, Wiley-VCH (2002)
- Li WZ, Wen JG, Ren ZF: Appl. Phys. Lett. 79. 1879-1881 (2001)
- Liu C, Chen Y, Wu CZ, Xu ST, Cheng HM: Carbon 48. 452 – 455 (2010)
- Lordi V, Ma SXC, Yao N: Surf. Sci. 421. L150-L155 (1999)
- Matveev AT, Golberg D, Novikov VP, Klimkovich LL, Bando Y: Carbon 39. 155-158 (2001)

- Molnár Kund: *Vezetési folyamatok vizsgálata fényemittáló pórusos szilícium szerkezetekben*, PhD értekezés, MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutató Intézet, Budapest (2001)
- Moriarty Ph: Rep. Prog. Phys 64. 297-381 (2001)
- Nasibulin A: Arkhimedes 5. 8-14 (2011) ([http://www.arkhimedes.fi/pdf/Nasi\\_A5.pdf](http://www.arkhimedes.fi/pdf/Nasi_A5.pdf))
- Nemes-Incze P, Daróczi N, Sárközi Z, Koós AA, Kertész K, Tipriğan O, Horváth ZE, Darabont AI, Biró LP: J. Optoelectron. Adv. Mater. 9. 1525–29 (2007)
- Nicholls RJ, Aslam Z, Sarahan MC, Sanchez AM, Dillon F, Koós AA, Nellist PD, Grobert N: Phys. Chem. Chem. Phys. 17. 2137-2142 (2015)
- Nikolaev P, Bronikowski M, Bradley R, Rohmund F, Colbert D, Smith K, Smalley R, Chem. Phys. Lett. 313. 91–97 (1999)
- Nirmalraj PN, Lyons PE, De S, ColemanJN, Boland JJ: Nano Lett. 9. 3890 – 3895 (2009)
- Pavese M, Musso S, Bianco S, Giorcelli M, Pugno N: J. Phys.: Condens. Matter 20. 474206 (2008)
- Noll A, Burkhart T: Compos. Sci. Technol. 71. 499–505 (2011)
- Oberlin A; Endo M, Koyama T: J. Cryst. Growth 32. 335–349 (1976)
- Orlikowski D, Buongiorno Nardelli M, Bernholc J and Roland C: Phys. Rev. B 61. 14194 (2000)
- Pauwels B, Van Tendeloo G, Thoelen C, Van Rhijn W, Jacobs PA: Adv. Mater. 13. 1317 (2001)
- Pickering C, Beale MIJ, Robbins DJ, Pearson PJ, Greef R: J. Phys. C: Solid State Phys. 17. 6535-6552 (1984)
- Press HW, Flannery BP, Teukolsky SA, Vetterling WT: *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press 558-564 (1992)
- Qui L, Ma J, Cheng H, Zhao: Chem. Mater. 10. 1623 (1998)
- Radnóczy György: *A transzmissziós elektronmikroszkópia és elektrondiffrakció alapjai*, egyetemi jegyzet, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen, (1994)
- Radushkevich LV, Lukyanovich VM: Soviet Journal of Physical Chemistry 26. 88–95 (1952)
- Reich S, Thomsen C, Maultzsch J: *Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties*, Wiley-VCH (2004)
- Ren ZF, Huang ZP, Xu JW, Wang JH, Bush P, Siegal MP, Provencio PN: Science 282. 1105–1107 (1998)
- Rossi MP, Ye H, Gogotsi Y, Babu S, Ndungu P, Bradley JC: Nano Lett. 4. 989-993 (2004)
- Saito R, Dresselhaus G and Dresselhaus MS: Phys. Rev. B 61. 2981 (2000)
- Sano N, Wang H, Chhowalla M, Alexandrou MI, Amaratunga GAJ: Nature 414. 506-507 (2001)
- Satishkumar BC, Govindaraj A, Sen R, Rao NR: Chem. Phys. Lett. 293. 47 (1998)
- Schacht S, Huo Q, Voight-Martin IG, Stucky GD, Schüth F: Science 273. 768 (1996)
- Scherzer, O: Optik 2. 144 (1947)
- Schmidt PF, Michel W: J. Electrochem. Soc. 104, 230-236 (1957)
- Schutzenberger P, Schutzenberger LCR: Acad Sci Paris 111. 774 (1890)

- Scuseria GE: Chem. Phys. Lett. 195. 534 (1992)
- Singh C, Shaffer MS, Windle AH: Carbon 41. 359 – 368 (2003)
- Solymár Edit: *MCM-41 és SBA-15 mezopórusos szilikátok előállítása és szerkezetének tanulmányozása*, PhD értekezés, Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék (2005)
- Stone AJ, Wales DJ: Chem. Phys. Lett. 128. 501–503 (1986)
- Stöber W, Fink A, Bohn J: J. Colloid Interface Sci. 26. 62 (1968)
- Szegedi Ágnes: *Átmenetifémeket tartalmazó mezopórusos szilikátok fizikai-kémiai és katalitikus tulajdonságai*, PhD értekezés, MTA Felületkémiai és Katalízis Intézet Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztálya (2004)
- Tapasztó L, Dobrik G, Lambin P, Biró LP: Nature Nanotechnology 3. 397 (2008)
- Terrones M, Terrones H, Grobert N, Hsu WK, Zhu YQ, Hare JP, Kroto HW, Walton DRM, Kohler-Redlich Ph, Rühle M, Zhang JP, Cheetham AK: Appl. Phys. Lett. 75. 3932 (1999)
- Tersoff J, Hamann DR: Theory of the scanning tunneling microscope, Physical Review B 31. 805–813 (1985)
- Theunissen MJJ, J. Electrochem. Soc. 119. 351-360 (1972)
- Tiusanen J, Vlasveld D, Vuorinen J: Compos. Sci. Technol. 72. 1741-52, (2012)
- Tolbert SH, Schaffer TE, Feng J, Hansma PK, Stucky GD: Chem. Mater. 9. 1962 (1997)
- Tseng AA: J. Vacuum Sci. Tech. 29. 040801 (2011)
- Turner DR, J. Electrochem. Soc. 105. 402-408 (1958)
- Uhlir A: Bell System Tech. J. 35. 333-347 (1956)
- Viirola H, Niinstö L: Thin Solid Films 249. 144-149 (1994)
- Villmow T, Pegel S, Potschke P, Wagenknecht U: Compos. Sci. Technol. 68. 777–789 (2008)
- Volk János: *Pórusos szilícium alapú optikai multirétegek*, PhD értekezés, MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutató Intézet, Budapest (2005)
- Wallace PR: Phys. Rev. 71. 622 (1947)
- Wang X, Hu W, Liu Y, Long C, Xu Y, Zhou S, Zhu D, Dai L: Carbon 39. 1533 (2001)
- Wang XS, Li QQ, Xie J, Jin Z, Wang JY, Li Y, Jiang KL, Fan SS: Nano Lett 9. 3137-3141 (2009)
- Watson JHL, Kaufmann K: J. Appl. Phys. 17. 996–1005 (1946)
- Yue GZ, Qiu Q, Gao B, Cheng Y, Zhang J, Shimoda H, Chang S, Lu JP, Zhou O: Appl. Phys. Lett 81. 355-357 (2002)
- Zhang M, Nakayama Y, Pan LJ: Jpn. J. Appl. Phys. 39. L1242-L1244 (2000)
- Zhang T, Mubeen S, Myung NV, Deshusses MA: Nanotechnology 19. 33201 (2008)
- Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka BF, Stucky GD: J. Am. Chem. Soc. 120. 6024 (1998)