

Rezgési- és mágneses rezonancia spektroszkópia szén nanocsöveken

MTA Doktori Értekezés

Simon Ferenc

Budapest, 2007

Köszönetnyilvánítás

A doktori dolgozatban közölt eredmények számos kolléga közreműködésével születtek. Szeretnék ezúton minden társszerzőmnek köszönetet mondani. Elsősorban köszönet illeti Hans Kuzmany-t aki posztdoktoriális munkám során a laboratóriumában végzett kutatómunkát végig támogatta. Az ő professzionális és inspiráló hozzáállása nélkül az itt közölt eredmények nem jöhettek volna létre. Rudolf Pfeiffer segítségét köszönöm a Raman spektroszkópia elsajátításában. Thomas Pichler lendületes személyisége nagyban hozzájárult ahhoz, hogy a területre irányítsa a figyelmet. Henri Alloul, Philip Singer közreműködése nélkül nem végezhettem volna el az itt közölt NMR vizsgálatokat. Járossy András támogatta a doktori munkám utáni témaválasztásomat majd hazatérésem óta is támogatja a kutatómunkámat. A Fizika Intézet vezetőinek, Kertész Jánosnak, Zawadowski Alfrédnek és Mihály Györgynek köszönöm a nyugodt háttér biztosítását ami a munkához nélkülözhetetlen. Dario Quintavallenak köszönöm az egyik ábra elkészítését. Tóth Sándornak köszönöm a dolgozat alapos átolvasását és az észrevételeket. Szüleimnek minden eddigi segítségért hálás vagyok, nélkülük biztosan nem juthattam volna el idáig. Feleségemnek, Krisztinának hálás vagyok az alapos nyelvi javításokért, a nyugodt családi háttér biztosításáért, és nem utolsósorban azért, hogy a doktori dolgozat anyagának elkészítése alatt megajándékozott László fiammal.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
1.1. A tudományos terület	1
1.2. A szén nanocsövek története	2
1.3. A doktori dolgozat témája	3
1.4. A doktori dolgozat elkészítését megelőző nyitott kérdések	7
1.5. A dolgozat felépítése	8
2. A szén nanocsövek fizikája	9
2.1. Egyfalú szén nanocsövek geometriája	9
2.2. Egyfalú szén nanocsövek elektronikus szerkezete	12
2.2.1. Sávszerkezet a szorosan kötött elektron közelítésben	12
2.2.2. Sávszerkezet a szorosan kötött elektron közelítésnél pontosabb modellekben	15
2.3. Egyfalú szén nanocsövek spektroszkópiai vizsgálatai	16
2.3.1. Egyfalú szén nanocsövek optikai spektroszkópiája	16
2.3.2. Egyfalú szén nanocsövek Raman spektroszkópiája	18
2.3.3. Mágneses rezonancia szén nanocsöveken	27
2.4. Egyfalú szén nanocsövek módosulatai	28
3. Mintakészítés és kísérleti technika	33
3.1. Mintakészítés	33
3.2. Spektroszkópiai módszerek	34
3.2.1. Raman spektroszkópia	34
3.2.2. Mágneses rezonancia spektroszkópia	35
4. Új eredmények a szén nanocsövek Raman spektroszkópiájában	37
4.1. Elektronikus és rezgési tulajdonságok a kétfalú nanocső modell-rendszeren vizsgálva	37
4.1.1. Egyfalú szén nanocsövek fonon élettartama	37
4.1.2. Gerjesztési energiafüggő Raman mérések kétfalú nanocsöveken: a Raman térkép	40

4.1.3.	Egyfalú nanocsövek optikai gerjesztéseinek élettartama	43
4.2.	Belső nanocsövek kontrollált előállítás	49
4.2.1.	Belső nanocsövek átmérő-kontrollja kétfalú nanocsövekben	49
4.2.2.	Izotóppal nyomjelzett belső nanocsövek előállítás	54
4.2.3.	Belső nanocsövek keletkezési mechanizmusának vizsgálata izotóp nyomjelzéssel	59
5.	Mágneses rezonancia nanocsövekben	63
5.1.	Magmágneses rezonancia ^{13}C izotóppal dúsított nanocsöveken	63
5.1.1.	NMR mérések izotóppal dúsított nanocsöveken I.: vonalalak	63
5.1.2.	NMR mérések izotóppal dúsított nanocsöveken II.: relaxáció	66
5.2.	Elektron spin rezonancia spin-nyomjelzett nanocsöveken	71
5.2.1.	Az N@C_{60} mágneses fullerénnel töltött egyfalú szén nanocsövek előállítás	72
5.2.2.	C_{59}N mágneses fullerénnel töltött egyfalú szén nanocsövek	75
6.	Összefoglalás: tézispontok	85

1. fejezet

Bevezetés

1.1. A tudományos terület

A modern fizika jelentős sikere a szilárdtestkutatásban és anyagtudományban elért, hétköznapi életünket is jelentősen befolyásoló tudományos eredmények sokasága. Tekintetbe véve, hogy az elméleti leírás már mintegy 90 éves történelemre tekint vissza – és lényegében a kvantummechanika hajnaláig datálódik vissza – kissé meglepőnek tűnik a mai napig tartó intenzív érdeklődés e területeken. Ennek oka kettős: egyrészt az újonnan felfedezett, illetve előállított anyagok számos olyan meglepő fizikai tulajdonsággal rendelkeznek, melyekről rendre kiderült, hogy az elméleti leírásuk még nem kielégítő. Ez tehát a már lezártnak tekintett fizikai elméletek kiegészítését és így az intenzív kutatást motiválta. Másodsorban az újonnan előállított anyagok rendelkeznek olyan tulajdonságokkal is, melyek a mindennapi életet és technológiát forradalmasították, illetve most is intenzíven kutatunk olyan anyagokat, melyek alkalmazásaihoz hasonlóan nagy reményeket fűzünk. Azt mondhatjuk tehát, hogy az új anyagok előállítása és ezek fizikai tulajdonságainak megértése egymástól el nem választható területek, és számos példával találkozunk, ahol e két tevékenység szoros egységben valósult meg, illetve egymásból kölcsönösen merítve fejlődött.

Ilyen folyamat vezetett a szerves vezető polimerek [1], magashőmérsékletű szupravezetők [2], fullerének [3] és fullerén sók [4], óriás mágneses ellenállást felmutató anyagok [5] és a szén nanocsövek felfedezéséhez [6]. Az elmúlt 30 évben ezen anyagok alkották a szilárdtestkutatás fő irányát. E dolgozatban is ilyen tevékenység eredményeképpen megvalósuló eredményekre mutatunk példát: azaz az anyagok előállításától az erősen korrelált jelenségek elméleti leírásáig nyomon követjük a folyamatot. Itt fontos megemlíteni, hogy az elért sikereink ellenére a terület korántsem tekinthető lezártnak, ami újabb kutatásokhoz ad töretlen inspirációt.

A fenti – korántsem teljes listában – három anyag is a szénhez köthető¹. A tiszta

¹A poliacetilén a harmadik szén-tartalmazó anyag

szén két módosulata, a grafit és a gyémánt már az ókorban is ismert volt. Ma úgy fogalmazzunk, hogy e két anyag a szén két- illetve háromdimenziós módosulata². E két fázist egészítették ki a nulla-dimenziósnek tekintett fullerének [3] és az egydimenziós szén nanocsövek [6]. Ez utóbbi anyag adja e dolgozat témáját is.

1.2. A szén nanocsövek története

A szén nanocsövek felfedezőjének a tudományos közvélemény Iijima Sumio-t³ tekinti az 1991-ben Nature-ben publikált közleménye okán [6]. Kétségtelenül Iijima publikációja volt az, amely ráirányította a tudományos közösség figyelmét erre az anyagcsaládra és kétségtelen az is, hogy a nanocsövek kutatását ettől a publikációtól datálhatjuk. Ebben nagy szerepe volt a szerző szén nanoszerkezetű anyagok kutatásában és a nagyfelbontású elektronmikroszkópia fejlesztésében is játszott úttörő szerepének, valamint annak, hogy helyesen ismerte fel a megfigyelt anyag szerkezetét (amit a publikáció címe, „*Helical microtubules of graphitic carbon*” is mutat), és eredményét magas impaktú folyóiratban publikálta. Említésre érdemes, hogy Iijima a fulleren gyártásban alkalmazott ún. Krätschmer-Huffmann grafit ívkiülési folyamatban [8] keletkező melléktermékként találta meg a szén nanocsöveket.

A kérdés azonban, hogy valóban ő volt-e az első, aki a szén nanocsöveket megfigyelte már nem ennyire egyszerű. Érdekes párhuzam vonható a szén nanocsövek felfedezése és a fulleren C_{60} felfedezése között: számtalan kutató már hamarabb is talált bizonyítékot ezen anyagok létezésére, illetve megjósolta létezésük lehetőségét, azonban a korábbi munkák a széles tudományos közösség részére ismeretlenek maradtak és egy nagy impaktú folyóiratban történt egyértelmű eredményekkel alátámasztott publikációra volt szükség a figyelem felkeltéséhez⁴. A kérdés összetett jellegét mutatja Monthieux és Kuznetsov nemrégiben megjelent közleménye: „*Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?*” [11].

A szén nanocsövek történetét ketté kell választani az egy- és többfalú szén nanocsövekre. A valódi elsőség kérdése a többfalú nanocsöveknél merül fel, amint megmutatjuk Iijima 1991-es bejelentését megelőzően is számos kutató figyelt meg többfalú nanocső struktúrákat. Az egyfalú nanocsövek esete egyszerűbb, itt elmondható, hogy ezeket egymástól függetlenül mindössze 1 hónap eltéréssel fedezte fel Iijima és Ichihashi [12] valamint Bethune és tsai. [12, 13], eredményeiket a Nature azonos számban jelentette meg. Mindkét csoport egy sikertelen kísérlet melléktermékeként fedezte fel az egyfalú nanocsöveket: átmeneti fémeket tartalmazó többfalú szén nanocsöveket próbáltak előállítani.

²Nemrégiben sikerült Novoselov és társainak a grafit egyedi síkjait, grafént izolálni [7], ami a szén valódi két dimenziós szerkezetének tekinthető

³Itt szándékosan használjuk a család- és keresztnév japán nyelvben használatos sorrendjét

⁴Magyar nyelven a C_{60} felfedezésének történetét Beck Mihály [9] és László István [10] munkái foglalják össze nagyon olvashatóan

A szén nanocsövek története 1889-ig nyúlik vissza, amikor is Hughes és Chambers⁵ szabadalmaztatta a metán termikus elbomlásából keletkező szénszálakat izzólámpák világítószálaként. Ugyanabban az évben, amikor Edison bemutatta első izzólámpáját a Világkiállításon Párizsban! Mivel akkoriban csak optikai mikroszkóp állt rendelkezésre, ezen szénszálak pontos mikroszkópikus szerkezete rejtve maradt. Az 1950-es években a kereskedelemben is kapható elektronmikroszkópok elterjedése a szénszálak kutatását is felvirágoztatta. Az első publikáció, amit ma valóban többfalú szén nanocsövek leírásának tekinthetünk 1952-ből való és a „*Journal of Physical Chemistry of Russia*” folyóiratban jelentette meg Radushkevich és Lukyanovich [14]. Ebben a szerzők olyan 50 nm átmérőjű szénszálak megfigyelését írják le, melyek belül üresek. Ma azt mondanánk, hogy ezek többfalú nanocsövek mintegy 15-20 koncentrikus grafén falat tartalmazva. Ez a publikáció azonban sajnos a hidegháború éveiben a tudományos közélettől, és így elsősorban a nyugati tudósok elől rejtve maradt. Mindenesetre ma azt mondhatjuk, hogy Radushkevich és Lukyanovich méltán nevezhetők a szén nanocsövek felfedezőinek.

Az 1950-es évektől kezdődően egészen az 1970-es évekig töretlen maradt az érdeklődés a szénszálak mikroszkópikus szerkezete iránt. Mai szemmel megdöbbentő, hogy 10 fölötti azon publikációk száma, ahol pontosan leírják a belül üreges szénszálak szerkezetét [11, 15]. Azonban egyetlen publikáció sem érte el azt a hatást, amit Iijima 1991-es cikke jelentett, aminek több oka is van. A közelmúltban több tanulmány [11, 15] is foglalkozott azzal, hogyan is maradhattak mintegy 40 évig rejtve a már egyszer felfedezett szén nanocsövek, melyeket Csipkerózsika álmukból Iijima közleménye ébresztett fel. Az okok közül egyik az, hogy a szénszálakat elsősorban alkalmazás-orientált anyagtudósok vizsgálták, akiknek a fő célja az üreges szénszálak keletkezésének jobb megértése volt azért, hogy keletkezésüket *megakadályozzák* az acél és olajiparban ill. grafit-moderátoros működő nukleáris reaktorok hűtőiben [11]. Éppen ezért eredményeik elkerülték a szilárdtestkutatás és az anyagtudomány fősodrát. Egy másik ok az, hogy egyszerűen a tudomány 1991-re vált éretté ahhoz, hogy felismerje egy ilyen felfedezés jelentőségét. Az érettség alatt értendő a kísérleti berendezések megléte, elméleti háttér és a szabad szellemi kapacitás is. A tudomány érettségéhez bizonyára hozzájárult a szén nanocsövekkel rokon fullerének nem sokkal azelőtt történt felfedezése és az ehhez kapcsolódó nagy érdeklődés is.

1.3. A doktori dolgozat témája

Elmondható, hogy a nanotechnológia és általában a nano-kutatások Iijima 1991-es felfedezésétől [6] egy jelentős lökést kaptak. Előtte a nanofizika és nanotechnológia általában kis atomi- vagy molekula-klaszterek kutatását jelentette, amelyhez általában nem

⁵T. V. Hughes, C. R. Chambers, US Patent No. 405480, 1889.

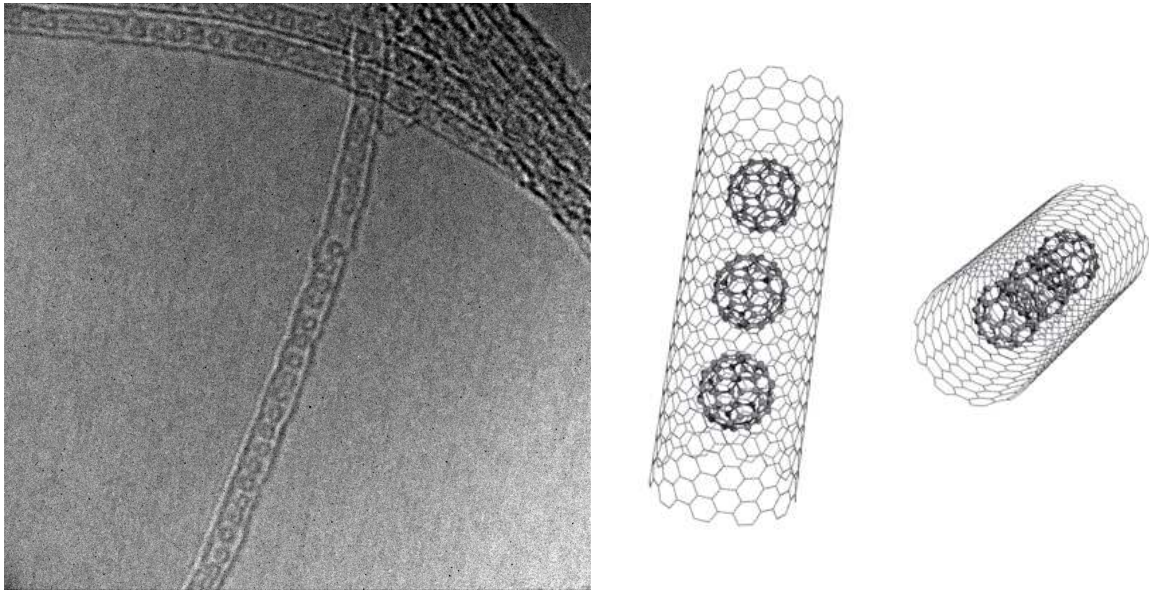
volt meg az elégséges kísérleti és elméleti háttér. Mindez megváltozott 1991 óta és jelentős szellemi és anyagi erőforrásokat állítottak rá ilyen célú kutatásokra. Az eredetileg felfedezett többfalú nanocsövek (a továbbiakban MWCNT, *Multi-wall carbon nanotubes*) több koaxiális szén héjat tartalmaznak. Az 1993-ban felfedezett egyfalú szén nanocsövek [12, 13] (a továbbiakban SWCNT, *Single-wall carbon nanotubes*) egyetlen, általában 0.7-3 nm átmérő-tartományba eső szén héjat tartalmaznak egy hosszú csőszerű elrendezésben, ahogy a név is mutatja. Ebben a dolgozatban – ahol máshol nem említjük – az egyfalú szén nanocsövekkel (röviden *nanocsövek*) foglalkozunk, illetve annak módosított változataival.

A szén nanocsövek irányába megnyilvánuló érdeklődést az adja, hogy lokálisan egyszerű szerkezettel rendelkeznek: minden szén sp^2 -höz nagyon hasonló konfigurációban van jelen, csakúgy mint a grafitban. Ez különleges mechanikai és elektronikus tulajdonságokat eredményez. Ezen tulajdonságok kombinálva az óriási, 10000-nél nagyobb, hossz/átmérő aránnyal azt eredményezik, hogy a szén nanocsövekben hatalmas alkalmazási potenciál rejlik. A kísérleti szakaszban már megvalósult alkalmazások nem kimerítő listája kiterjed a téremissziós képernyőkre (ami a hegyes nanocső végek jelenlétének következménye) [16], katódsugárzó forrásokra kisméretű orvosi röntgen készülékekben [17], kompozit szerkezetet erősítő anyagokra és pásztázószondás mikroszkópok tüire [18], valamint nanoelektronikai alkatrészekre [19]. Az egyelőre álmok világába tartozó lehetséges alkalmazásaik lennének az ún. űrlift [20] és a kvantumszámítógépek [21].

Az alkalmazási lehetőségek teljeskörű kiaknázásához azonban szükséges még számos nyitott kérdés megválaszolása. A közelmúlt elméleti és kísérleti erőfeszítései elsősorban a nanocsövek elektronikus tulajdonságainak megértésére irányultak. Az egydimenziós szerkezetük azt sugallja, hogy elektronikus tulajdonságaik is erősen egydimenziósak. Az egydimenzionalitás általában olyan egzotikus korrelált jelenségek lehetőségét veti fel, mint a Tomonaga-Luttinger folyadék (*Tomonaga-Luttinger liquid*, TLL) állapot [22], a Peierls állapot [23, 24], ballisztikus elektron vezetés [25], és erősen kötött excitonok – azaz kötött elektron-lyuk párok – jelenléte [26]. A TLL állapot jelenlétére számos kísérleti eredmény utal [27–29], ahogyan a ballisztikus elektron vezetésre is [25]. Az elmúlt 3 év legfontosabb fejleményei közé tartozik az excitonok jelenlétének és fontosságának a felismerése [30]. Az excitonok mint optikai gerjesztések szerepe azért fontos, mert jelentősen befolyásolják a nanocsövek optikai tulajdonságait az excitonok hosszú rekombinációs ideje miatt [26].

Az egyfalú szén nanocsövek kutatásának egy fontos lépése volt az ún. *peapod*-ok 1998-es felfedezése [31]. A *peapod* – borsó – elnevezés⁶ a struktúra nagyfelbontású elektronmikroszkópos szerkezetére utal, amit az 1.1. ábrán mutatunk a sematikus szerkezettel együtt,

⁶Szándékosan használjuk az idegen elnevezést a továbbiakban, mert a magyar név nem széleskörben használt



1.1. ábra. Bal oldal: a peapod-ok nagyfelbontású elektronmikroszkópos képe. A nanocső átmé-
rője 1.4 nm. Jobb oldal: a sematikus szerkezetük két különböző nézőpontból.

és a továbbiakban $C_{60}@SWCNT$ -vel is jelölünk⁷. Az először megfigyelt *peapod* minták alacsony koncentrációban tartalmaztak fulleréneket, mivel a nanocsövekkel együtt kis koncentrációban keletkező fullerének jutottak be a nanocsövekbe ez utóbbi anyag tisztítási lépései során. Később sikerült olyan *peapod*-okat előállítani, mint amelyet az 1.1. ábrán is mutatunk, azaz ahol a nanocső teljes belső terét kitöltik a fullerének [32, 33]. Kataura és tsai. [33] azt is megmutatták, hogy a fullerének az egyfalú szén nanocsöveken kívül csak gyengén kötöttek, ezért onnan könnyedén eltávolíthatóak.

A *peapod* szerkezet már csak azért is különleges, mert a szén két alapvető módosulatát: a nanocsöveket és a fulleréneket kombinálja. Amint e dolgozatban bemutatjuk, a *peapod*-ok egyfajta „svájci-bicska” szerepét töltik be a vizsgálatainkban, és lehetővé teszik többek között, hogy eddig nem alkalmazott spektroszkópiai módszerekkel is vizsgáljuk a nanocsöveket.

A *peapod*-ok nagyenergiájú (>200 keV) elektronnyalábbal végzett elektronmikroszkópos vizsgálatakor véletlenül fedezték fel, hogy a bezárt fullerének egy belső nanocsővé olvadnak össze [34]. Ezt a kétfalú nanocső szerkezetet (*Double-wall carbon nanotubes*, DWCNT a továbbiakban) sikerült később makroszkopikus mennyiségben is előállítani, és megmutatni Raman spektroszkópiával, hogy a belső nanocső valóban a külső, "gazda" nanocsőhöz hasonló egyfalú nanocső és azzal koaxiális [35]. Amint itt megmutatjuk, ezen belső nanocsövek az egyfalú nanocsövek modell-anyagának tekinthetőek, és egyedi spektrális tulajdonságaik miatt lehetővé teszik az egyfalú nanocsövek számos tulajdonságának tisztázását. Emellett megmutatjuk, hogy a belső nanocsöveknek az a tulajdonsága, hogy

⁷A "@" jelölés az irodalomban a fullerénekbe és nanocsövekbe zárt anyagok jelölésére szolgál

kizárólag a nanocsőbe töltött fullerénekből származnak szénatomjaik, lehetőséget ad arra, hogy ^{13}C izotóppal dúsított belső nanocsöveket állítsunk elő.

A szén nanocsövek kutatásában kiemelkedő fontosságú a Raman spektroszkópia, amelynek kísérleti aspektusait a 3. fejezetben tárgyaljuk. Ennek egyik oka, hogy a Raman módszerrel az egyfalú nanocsövek igen nagy érzékenységgel vizsgálhatóak az ún. rezonáns Raman erősítés miatt, amit a 2. fejezetben tárgyalunk. Ezzel összefüggésben a 4. fejezetben megmutatjuk, hogy a Raman módszer alkalmas az elektronikai tulajdonságok vizsgálatára is. Egy másik ok, ami a szén nanocsövek Raman spektroszkópiai vizsgálatát indokolja az, hogy olyan fontos szén nanocső paraméterről ad közvetlen információt, mint a nanocső átmérője. Egy harmadik ok az, hogy más hagyományos optikai módszerek vagy nem adnak részletes információt (mint pl. optikai spektroszkópia [36]) vagy a szén nanocsövek egyáltalán nem adnak ilyen választ (pl. a szén nanocsöveknek nincsen infravörös aktivitást mutató rezgési módusa [37]).

A szilárdtest-spektroszkópiai módszerek egy másik fontos családja a mágneses rezonancia. Ide tartozik a magokon végzett NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) és az elektronokon detektált ESR (*Electron Spin Resonance*), melyek alapjait tárgyaljuk a 2. fejezetben. Mindkét mágneses rezonancia módszer elterjedtségét és fontosságát az adja, hogy kiválóan alkalmasak a Fermi szint közelének vizsgálatára, és ezáltal a szilárdtestekben talált erős korrelációs effektusok természetének megértésére. Erre példa a szupravezetés Bardeen-Cooper-Schrieffer [38] elmélete által megjósolt koherencia effektusokat kísérletileg igazoló ún. „Hebel-Slichter csúcs” megfigyelése [39], a magashőmérsékletű szupravezetőkben tapasztalt *pseudogap* felfedezése [40], a Peierls alapállapot észlelése a CuGeO_3 anyagban [41], és a spin-sűrűség-hullám állapot megfigyelése RbC_{60} -ban [42]. Bármennyire is fontosak ezen módszerek és bármennyire is kívánatos lett volna ezek alkalmazása az egyfalú szén nanocsövekre, mégis e doktori dolgozatban tárgyalt vizsgálatok előtt *nem létezett* megbízható mágneses rezonancia vizsgálatuk. Ennek okait a két módszerre ketté választva tárgyaljuk.

Az egyfalú szén nanocsövek NMR vizsgálata a ^{13}C mag dúsítását igényli a szénben előforduló 1.1 % természetes gyakorisághoz képest, mivel a gyakoribb ^{12}C mag nem rendelkezik magspinnel. Az irodalmi adatok szerint az egyfalú szén nanocsövek ^{13}C -mal dúsítását ezért ^{13}C -mal dúsított grafit felhasználásával kísérelték meg [43, 44]. Azonban a nanocsövek gyártásakor mindig nagy mennyiségben keletkeznek egyéb szén tartalmú, nem nanocső módosulatok, mint pl. mikro- és nanokristályos grafit és amorf szén. Ezen módosulatok tömegaránya akár 80 % is lehet, és a nanocsövekhez hasonló kémiai tulajdonságaik miatt azoktól nehezen választhatóak el. Így az NMR jel tartalmazza ezen fázisok járulékát is, amiért ez a módszer nem adhat megbízható eredményeket. Amint itt bemutatjuk, mi megoldottuk a nanocső szelektív ^{13}C dúsítást problémáját [45], mégpedig a fentebb már említett módon, a ^{13}C -mal dúsított és nanocsőbe töltött fullerénekből gyártott belső nanocsövek módszerével. Az így kapott belső nanocsöveken egyértelmű,

csak az egyfalú szén nanocsövekre jellemző adatokat nyerhetünk NMR spektroszkópiából [46] amiből a nanocsövek korrelált viselkedésére következtettünk.

Az elektron spin rezonancia esete éppen ellentétes az NMR-rel, mivel itt nem az NMR aktív mag hiánya, hanem éppen ellenkezőleg a túl sok ESR aktív párosítatlan elektron jelenléte okozza a problémát. Az egyfalú szén nanocsövek gyártása csak valamilyen átmeneti fém katalizátor jelenlétében volt lehetséges, és a nem katalitikus gyártási eljárások mindig valamilyen más szén módosulatot hoztak létre. Az átmeneti fémek nagy része – így a leggyakrabban használt katalizátor elemek mint pl. vas, nikkel és kobalt – a d -héj párosítatlan elektronjainak jelenléte miatt mágneses, illetve a fentiekben is említett egyéb szén módosulatok is rendelkeznek párosítatlan elektronokkal. Emiatt az egyfalú szén nanocsövek ESR spektruma több olyan jelet is tartalmaz, amelyről biztosan tudható, hogy a nanocsövekhez semmi közük, azonban jelenlétük nagyon zavaró [47]. Ismereteink szerint mai napig nem sikerült olyan ESR jelet találni, amiről biztonsággal állítható lenne, hogy valóban az egyfalú szén nanocsövektől eredne. Az általunk talált megoldás erre a problémára némiképp analóg az NMR spektroszkópiával: amennyiben az egyfalú szén nanocsöveknek nincsen saját ESR jele, egy olyan spin próbát kell velük kapcsolatba hozni, amely specifikusan csak a nanocsövekkel van kapcsolatban. A fentiek szerint a fullerének specifikusan az egyfalú szén nanocsövek belsejébe tölthetők, és a külsőjükről eltávolíthatóak. Ez teszi lehetővé, hogy mágneses fulleréneket, mint az $N@C_{60}$ és a $C_{59}N$ egyfalú szén nanocsövekbe töltve azokról ESR spektroszkópiával információt kapjunk.

1.4. A doktori dolgozat elkészítését megelőző nyitott kérdések

A terület nyitott kérdései – amelyre e doktori disszertáció keretében találtunk megoldást – három témakör köré csoportosíthatók. Az első terület, amelyen eredményeket értünk el, az az új szén nanoszerkezetek előállítása. A dolgozat eredményei előtt nem volt ismert olyan szén nanocső szerkezet, amely mágneses spin-nyomjelzőket tartalmazott volna és nem létezett jó módszer arra, hogyan lehet a nanocsöveket ^{13}C izotóppal dúsítani úgy, hogy a mintákban előforduló egyéb szén módosulatok ne legyenek izotóppal dúsítva. Ezenkívül nem volt ismert, hogy létezik-e olyan módszer, amivel a kétfalú nanocsövekben található belső nanocsövek átmérőjét kontrollálni lehetne.

A második témakör a szén nanocsövek – konkrétan a kétfalú szén nanocsövek – rezgési és ezzel kapcsolatos elektronikus tulajdonságai. Pfeiffer és tsai. [48] azt találták, hogy több belső cső módus létezik, mint ahányat a geometriailag megengedett nanocsövekhez hozzárendelhetnénk. Emellett a belső nanocsövek radiális lélegző módusának sokkal kisebb a vonalszélessége, mint a normál egyfalú nanocsövékének. Az egyfalú na-

nocsövek tulajdonságait tekintve nem volt ismeretes, hogy mi okozza a rezgési módusaik szélességét illetve az optikai átmenetek energia bizonytalanságának nagyságát, azaz az optikai átmenetek szélességét. Mi ezekre a kérdésekre úgy találtunk választ, hogy a kétfalú nanocsövek belső nanocsöveit mint modell rendszert vizsgáltuk és ezek sajátságaiából vontunk le következtetéseket az egyfalú nanocsövekre nézve.

A harmadik témakör a szén nanocsövek mágneses rezonanciája. E területen úttörő eredményeket értünk el, ugyanis az itt tárgyalt eredményeket megelőzően nem létezett ezen anyagoknak megbízható mágneses rezonancia vizsgálata. Ezen vizsgálatok fontosságát az adja, hogy általában lehetőséget adnak a korrelációs effektusok vizsgálatára. A valószínű ok amiért nem létezett korábban megbízható mágneses rezonancia mérés ezen anyagokon az, hogy nem léteztek megfelelő mag- vagy elektron-spinnel nyomjelzett szén nanocső szerkezetek. Ezért volt fontos ezen anyagok előállítása és a pontos rezgési sajátságainak megértése, hiszen enélkül nem lehet megbízható mágneses rezonancia spektroszkópiát sem végezni.

1.5. A dolgozat felépítése

A 2. fejezetben áttekintjük a szén nanocsövekkel, azon belül is elsősorban az egyfalú szén nanocsövekkel kapcsolatos legfontosabb irodalmi ismereteket. A 3. fejezetben tárgyaljuk a felhasznált anyagok előállításának módszerét és az alkalmazott kísérleti technikák: a Raman spektroszkópia, az NMR és az ESR alapjait. A tézispontokhoz kapcsolódó új eredményeket két fejezetre bontva tárgyaljuk. A 4. fejezetben ismertetjük a szén nanocsövek vizsgálatában Raman spektroszkópiával elért új eredményeinket. Szó lesz a belső nanocsövek rezgési és optikai gerjesztéseinek élettartamáról. Fontos itt megjegyezni, hogy mindezen méréseket a belső nanocsövekhez hasonló átmérőjű egyfalú nanocsöveken is elvégeztük, és az így kapott eredmények összehasonlításából az egész területre érvényes megállapításokhoz juthatunk. A 4. fejezetben szó lesz ezenkívül a belső nanocsövek kontrollált átmérővel és ^{13}C izotóppal való dúsítással történő előállításáról. Az 5. fejezetben ismertetjük mágneses rezonancia méréseinket. A ^{13}C izotóppal dúsított belső nanocsöveken végzett sztatikus NMR és spin-rács relaxációs idő méréseket mutatjuk be. Ezek legfontosabb eredménye egy, az alacsony energiájú gerjesztési spektrumban megtalálható, korrelációs effektusok következtében kialakuló tiltott sáv (*gap*) megtalálása. A nanocsőbe töltött elektron spin-nyomjelzőkön végzett ESR méréseinket is itt ismertetjük. Két fontos eredményünk annak megmutatása, hogy lehetséges a nanocsövekben egy egydimenziós spin láncot létrehozni, illetve az ezen végzett ESR mérések segítségével lehetséges – az NMR-rel analóg módon – a nanocsöveken a Fermi szint közelének állapotsűrűségét meghatározni. A 6. fejezetben foglaljuk össze eredményeinket és ismertetjük a tézispontokat.

2. fejezet

A szén nanocsövek fizikája

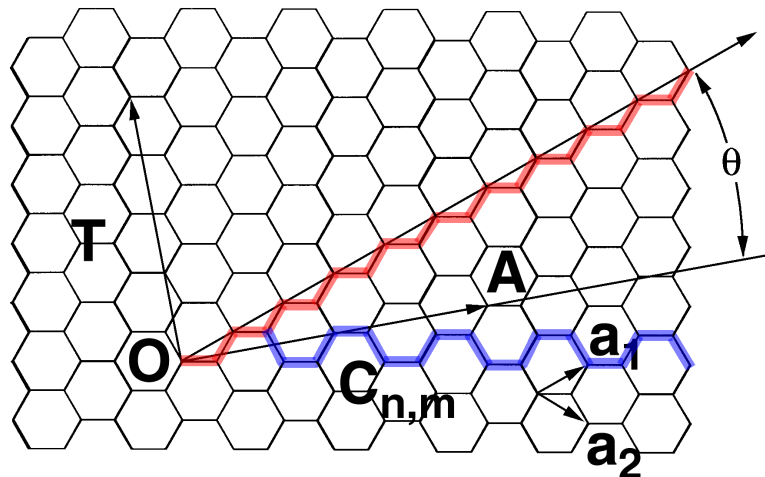
Ebben a fejezetben mutatjuk be a szén nanocsövekkel kapcsolatos elméleti és kísérleti ismeretanyagot. Szó lesz az egyfalú szén nanocsövek geometriájáról, a minták morfológiájáról, az elektronikus és rezgési tulajdonságaikról.

Az 1. fejezetben említettük, hogy a modern nanofizikát és nanotechnológiát Iijima 1991-es felfedezésétől datálhatjuk, amikor is az első többfalú szén nanocső szerkezetet megfigyelte [6]. 1991 előtt a „nano” általában néhány molekulából vagy atomból álló klasztert jelentett és nem tűnt elérhetőnek, hogy szén nanocsövekhez tartozó makromolekulákat lehessen előállítani és a technológia szolgálatába állítani.

A többfalú szén nanocsövek több, koaxiális szén héjat tartalmaznak. Ezek felfedezését 1993-ban követték az egyfalú – értelemszerűen egyetlen szén héjat tartalmazó – szén nanocsövek [12, 13]. A szén nanocsövek irányába alapkutatók és alkalmazott területen dolgozó tudósok részéről is megnyilvánuló figyelem oka a nagy alkalmazási potenciál és az alapkutatások számára is izgalmas egyedi fizikai jelenségek jelenléte. A szén nanocsövek – akár több- akár egyfalúakról beszélünk – legfontosabb sajátossága a hosszuk és átmérőjük nagy aránya, ami egyfalú szén nanocsövek esetében akár több százezer vagy millió is lehet. Ehhez a kvázi-egydimenzionalitáshoz adódik még az a tény, hogy érdekes mikroszkópikus szerkezettel rendelkeznek: egy nanocső falon minden szén ekvivalens és sp^2 -höz nagyon hasonló elektron konfigurációval van jelen, csakúgy mint a grafitban. Ezen tények azt eredményezik, hogy különleges mechanikai és elektronikus tulajdonságokkal rendelkeznek.

2.1. Egyfalú szén nanocsövek geometriája

A továbbiakban az egyfalú nanocsövek fizikai tulajdonságaira összpontosítunk. Az egyfalú szén nanocsöveket úgy lehet elképzelni, hogy a grafit egyetlen síkjából, a grafénből kivágunk egy csíkot egy adott ún. Hamada [49] vagy kiralitásvektor által megadott szakaszra merőlegesen, majd a kivágott csíkot feltekerjük úgy, hogy a vektor két vég-



2.1. ábra. Grafén sík geometriája. a_1 és a_2 jelöli a primitív rácsvektorokat. A Hamada vagy kiralitás vektorokat mutatjuk egy „armchair” (alsó folytonos vonal) és egy „zig-zag” (felső folytonos vonal) nanocsőre.

pontja egybeessen. Ezt mutatjuk a 2.1. ábrán. Az így kapott egyfalú nanocső végén szabályos szerkezetet figyelhetünk meg a kiralitásvektor speciális eseteiben, így láthatunk egy karosszékre ill. cikk-cakra hasonlító alakzatot. Ennek megfelelően ezeket a speciális nanocsöveket *armchair* ill. *zig-zag* nanocsöveknek is nevezik¹. A grafén primitív rácsvektoraival megadva minden egyfalú nanocsőhöz hozzárendelhetjük a kiralitásvektorát (n, m) alakban. Látható, hogy $n = m$ esetén *armchair*, míg $m = 0$ mellett *zig-zag* nanocsövet kapunk. Egyéb, nem speciális esetekben ún. királis nanocsöveket kapunk, ugyanis ezek nem rendelkeznek tükrözési szimmetriával [37]. A továbbiakban az egyfalú szén nanocsövek különböző kiralitásvektorára „kiralitás”-ként utalunk.

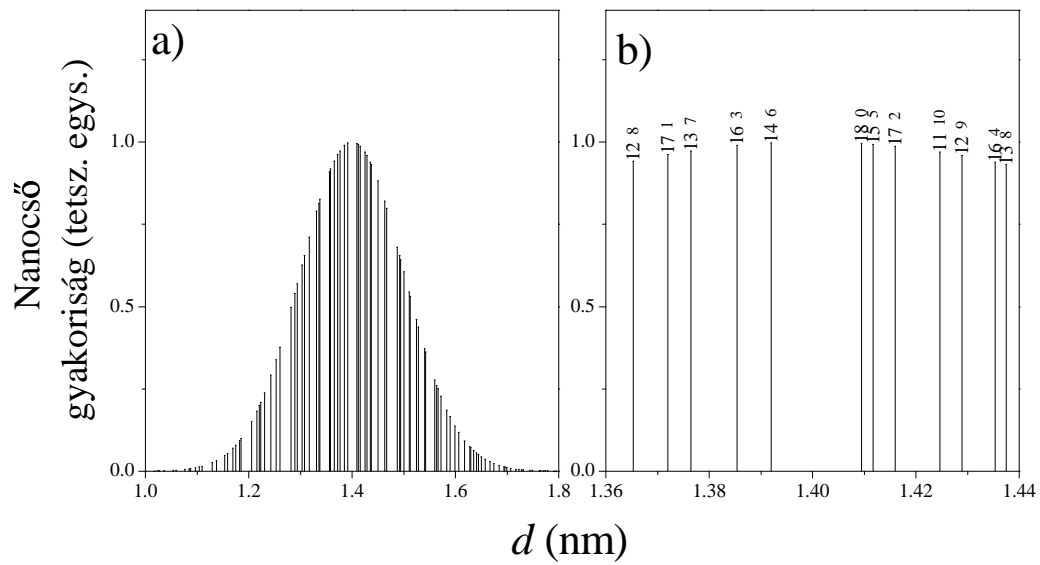
Az (n, m) kiralitásvektor egyértelműen megadja az egyfalú nanocsövek d átmérőjét:

$$d = \frac{a_0 \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}{\pi} \quad (2.1)$$

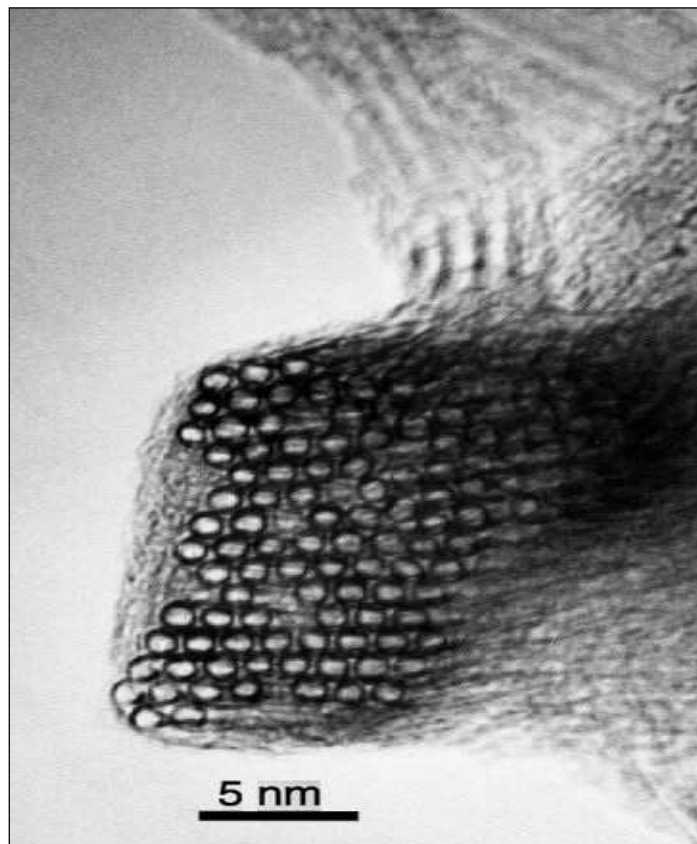
Ahol $a_0 = 0.2461$ nm a szén-szén kötés hossza [37]. Kiderült, hogy az egyfalú szén nanocsövek katalitikus növesztésekor [37] az átmérőeloszlás Gauss függvénnyel közelíthető. Értelemszerűen a geometriailag megengedett nanocsövek az átmérő függvényében nem egyenletesen helyezkednek el. Erre mutat példát a 2.2. ábra, amely egy itt is vizsgált nanocső mintára lett kiszámítva, $d_{\text{mean}} = 1.4$ nm átlagos nanocső átmérő és $\sigma = 0.1$ nm átmérőeloszlás szórása mellett.

A lokális szerkezetük mellett a szén nanocsövek rendelkeznek további szerkezettel: a Van der Waals erők következtében a nanocsövek tengelyükkel párhuzamosan összetapadnak és ún. csökötegeket (*bundle*-okat) alkotnak, aminek keresztmetszetében szoros pakolású hatszögrácsot figyelhetünk meg. Ezt mutatjuk nagyfelbontású elektronmikrosz-

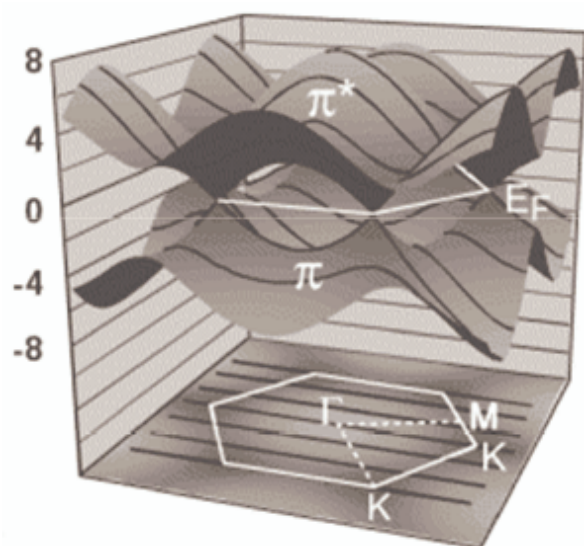
¹Úgy találtuk, hogy a magyar irodalomban is elfogadottabb az angol elnevezés használata.



2.2. ábra. Egyfalú nanocsövek d átmérőjének eloszlása egy valódi mintára, a szövegben megadott paraméterekkel. A b) ábrán mutatjuk az eloszlást nagyított skálán.



2.3. ábra. Egyfalú nanocső köteg nagyfelbontású elektronmikroszkópos képe [50] után.



2.4. ábra. A grafén sávszerkezete.

kópos felvételen a 2.3. ábrán. E másodlagos szerkezetük mellett, az egyfalú szén nanocső minták rendelkeznek egy további szerkezettel amit legszemléletesebben a „spagetti” megnevezés jellemez. Az általunk használt minták is ilyen szerkezettel rendelkeznek, makroszkopikusan egy fekete, papír állagú anyaggal dolgozunk, amit *bucky-paper*-nek is neveznek².

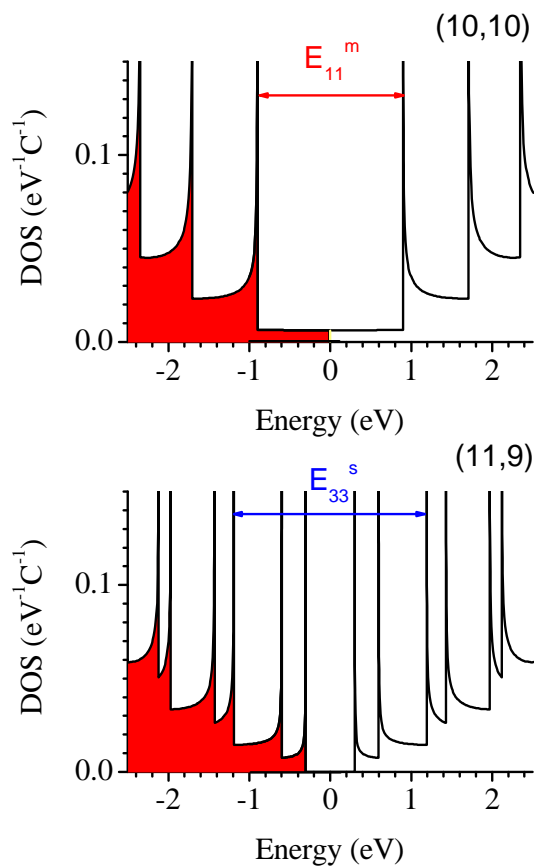
Az elmúlt évek jelentős erőfeszítései ellenére mai napig nem tudunk olyan egyfalú szén nanocső mintát előállítani, amelyben a nanocsövek adott kiralitással növekednének, illetve amelynek a szerkezete rendezettebb lenne. Jelenleg ez a két tény a nanocsövek alkalmazásának a korlátja.

2.2. Egyfalú szén nanocsövek elektronikus szerkezete

2.2.1. Sávszerkezet a szorosan kötött elektron közelítésben

Az egyfalú szén nanocsövek kvázi-egydimenzionalitása megjelenik az elektronikus szerkezetükben is. Kvázifolytonos elektron diszperziót találunk a k -tér azon iránya mentén, amelyhez a valós térben a nanocső tengelye tartozik, és diszkrét állapotokat találunk a nanocső keresztmetszetére merőleges másik két irányhoz tartozó k -térbeli irányban. Az egyfalú szén nanocsövek sávszerkezete a grafén sávszerkezetéből származtatható ami egy nulla tiltott sávval rendelkező fél-fém a Brillouin-zóna K pontjában érintkező vezetési- és vegyértéksávval. A grafén sávszerkezetét mutatjuk a 2.4. ábrán. A legegyszerűbb, szorosan kötött elektron közelítés (*tight-binding*) modellben számolt eredmények szerint a kiralitásvektor értékeihez köthetően egyszerű szabályok szerint megadható, hogy az egy-

²A szó eredete a korai irodalomban nanocsövekre használatos *bucky-tube* elnevezés és a papírszerű morfológiájuk.



2.5. ábra. A $(10,10)$ fémes és a $(11,9)$ szigetelő egyfalú nanocsövek állapotsűrűsége a Fermi felület közelében a tight-binding modellben számítva. Töltött és üres tartományok a töltött és üres állapotokat jelölik. Példaképp bejelöltük az első optikai átmenetet a fémes (E_{11}^m), és a harmadik optikai átmenetet a szigetelő nanocsőre (E_{33}^s).

falú nanocsövek fémesek vagy sem: az (n, m) kiralitásvektorú nanocső fémes amennyiben $n - m$ osztható 3-mal ($n - m \bmod 3 = 0$), és szigetelő néhány eV-os tiltott sávval, amennyiben $n - m$ nem osztható 3-mal ($n - m \bmod 3 \neq 0$)³.

Ennek szemléletes magyarázata az, hogy $n - m \bmod 3 = 0$ esetén az egyfalú nanocsőben is – hasonlóan a grafénhoz – a vezetési- és vegyértéksávok egy pontban érintik egymást a Brillouin zónában. A lehetséges kiralítások figyelembevételével ez azt jelenti, hogy egy egyfalú szén nanocső mintában 1:2 arányban találunk fémes és szigetelő nanocsöveket. Ezt összevetve a a 2.2. ábrán mutatott átmérőeloszlással látjuk, hogy egy egyfalú nanocső mintában lényegében véletlenszerűen következnek az átmérő függvényében a fémes és nem fémes nanocsövek⁴. Az a tény, hogy a nanocsövek kötegekben vannak jelen, az alkalmazhatóságukon tovább ront, mivel ismereteink szerint a kötegekben a különböző kiralítású – és így különböző fémességű – nanocsövek véletlenszerűen vannak jelen.

Az egyfalú szén nanocsövek kvázi-egydimenziós geometriája és sávszerkezete miatt az elektron állapotsűrűségben Van Hove szingularitásokat találunk a Fermi energiára szim-

³Gyakran használják a félvezető megnevezést is a szigetelő helyett.

⁴A valóságban természetesen nem véletlenszerű, hanem jól meghatározott a fémes és nem fémes nanocsövek eloszlása, azonban a gyakorlat szempontjából olyan mintha teljesen véletlenszerűen össze lennének keverve.

metrikusan [51]. A *tight-binding* modellben számított állapotssűrűséget (DOS: *Density of states*) mutatjuk fémes és szigetelő nanocsövekre a 2.5. ábrán. A példaként választott két nanocső a (10,10) és (11,9) egymáshoz hasonló átmérőjű amint az a 2.1. egyenletből is látszik, azonban sávszerkezetük teljesen különböző.

A Fermi felület közelének állapotssűrűségében látható nyilvánvaló különbségek mellett, a Van Hove szingularitások helyében is különbözik a kétfajta nanocső: a fémes nanocsöveknél a Fermi energiától távolabb találjuk őket, mint a szigetelő nanocsöveknél. A Van Hove szingularitásokat kísérletileg STS (*Scanning tunneling spectroscopy*) azaz pásztázó alagút spektroszkópia módszerrel észlelték elsőként [52].

A Van Hove szingularitásoknak az egyfalú szén nanocsövek optikai tulajdonságai szempontjából van kitüntetett jelentősége. Az optikai átmenetek kiválasztási szabályai miatt ugyanis olyan optikai gerjesztéseket figyelhetünk meg, amelyek a Fermi energiára szimmetrikus Van Hove szingularitások között mennek végbe [37]. Egy optikai átmenetet gerjesztve a teljesen betöltött vezetési sávból gerjesztünk egy elektront a teljesen üres vegyértéksávba. A gerjesztett elektront gyakran kvázi-részecskének is hívjuk, ezzel jelezve, hogy tartalmazza a gerjesztő foton energiáját és impulzusát is, még ha ez utóbbi kis értékű is.

Az optikai átmeneteket „m” és „s” jelöléssel megadva a fémes, illetve szigetelő nanocsövekre, valamint indexet bevezetve arra is, hogy hányadik Van Hove szingularitásból hányadik Van Hove szingularitásba történik az optikai átmenet, az E_{ii}^m ill. E_{ii}^s jelölésekkel írhatjuk le ezek energiáit. A sávszerkezet számítások szerint ezek értéke erősen függ a nanocső átmérőjétől. A *tight-binding* modell eredménye szerint [53]:

$$\begin{aligned} E_{ii}^m &\approx i \cdot \frac{0.85 \text{ [eV nm]}}{d \text{ [nm]}} \\ E_{ii}^s &\approx i \cdot \frac{2.55 \text{ [eV nm]} \cdot i}{d \text{ [nm]}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

tehát *tight-binding* eredmény szerint a d átmérővel fordítottan arányos az optikai átmeneti energiák nagysága. Később megmutatjuk, hogy újabb eredmények szerint ez nincs teljesen pontosan így. Mindenesetre az erős optikai átmenetek létezését optikai abszorpció és fluoreszcens spektroszkópiai mérések megerősítették amiket a későbbiekben tárgyalunk.

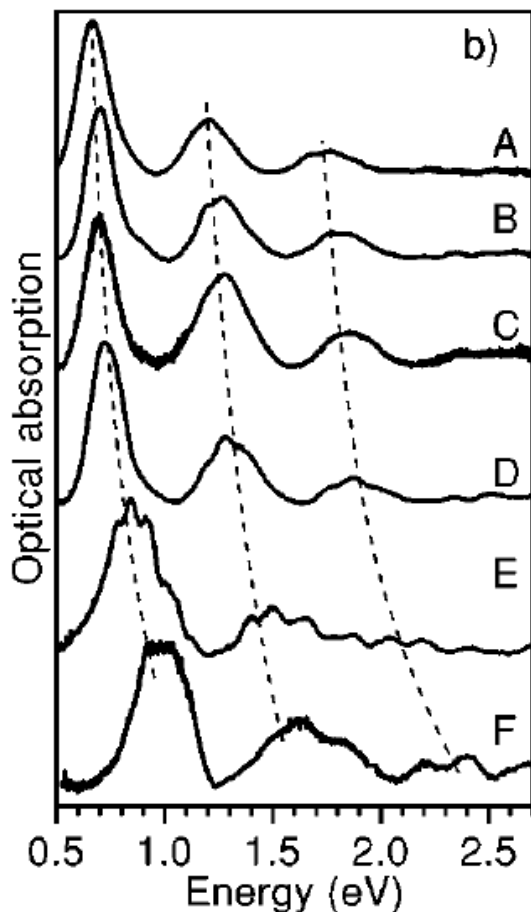
A grafénból kiinduló *tight-binding* közelítés egy továbbfejlesztett változata a Popov által kidolgozott, a nanocsövek szimmetriáját is figyelembe vevő ún. *symmetry adapted tight-binding* modell [54]. Ez a módszer – ahogyan a neve is sugallja – figyelembe veszi a nanocsöveknek olyan szimmetriáját is, amivel a grafén nem rendelkezik, azaz a nanocső tengelye mentén csúsztatva elforgatást. Az ehhez a szimmetriához tartozó átfedési integrálok figyelembevétele a kísérletekkel jobb egyezést ad, és megmutatja, hogy az optikai

átmeneti energiáknak a 2.2. egyenletben megadott egyszerű átmérőfüggése nem teljesül pontosan.

2.2.2. Sáv szerkezet a szorosan kötött elektron közelítésnél pontosabb modellekben

Nemrégiben tisztázódott, hogy a sáv szerkezetet nem teljesen pontosan írja le a *tight-binding* modell [55]. Az eltérések közé tartozik a görbület miatt kinyíló ún. másodlagos tiltott sáv 0.7 nm-nél kisebb átmérőjű nem *armchair* fémes nanocsövekre⁵ és a „visszatérő” (*reentrant*) fémesség egészen kis átmérőjű nanocsövekre ($d \lesssim 0.5$ nm), amelyek a *tight-binding* modell szerint szigetelők lennének. A görbület miatti tiltott sáv kinyílásának az a magyarázata, hogy nagy görbületnél a nanocsövekre az addig a grafén K pontjának megfelelő helyen a Brillouin zónában érintkező vezetési- és vegyértéksávok egymástól elcsúsznak, egy indirekt tiltott sávot hozva létre. A kis nanocső átmérőknél visszatérő fémesség oka az, hogy ekkor a szén σ és π pályái hibridizálódnak, és a hibrid pálya keresztezi a Fermi felületet egy vezetési sávot hozva létre. Mindazonáltal akár a *tight-binding* modellben megjósolt $n - m \bmod 3 \neq 0$ esetén kapott ún. királis-, akár a másodlagos tiltott sávot vizsgáljuk, azt találjuk, hogy a tiltott sáv nagysága legalább néhány száz meV.

A sáv szerkezet számításokon túlmutató, erős elektron-elektron korrelációkat is figyelembe vevő számítások egyéb tiltott sávok létezésére utalnak. Ilyen korrelált állapot a Peierls alapállapot [56], amelyre néhány tíz meV-os tiltott sávot jósoltak [23, 24] fémes nanocsövekre. Egy másik, egzotikus korrelált alapállapot a Tomonaga-Luttinger folyadék (TLL) állapot. Az elméleti javaslatok szerint a fémes nanocsövek alapállapota szükség-szerűen a TLL állapot [22], amire utaló kísérleti bizonyítékok is vannak [27–29]. Azonban elmondható, hogy az egyfalú szén nanocsövek korrelált állapotainak megértése korántsem teljes, és intenzív vita folyik erről. Ezért is fontos a Fermi felület környezetének vizsgálata mágneses rezonancia módszerekkel. Amint itt bemutatjuk, NMR méréseinkben 10 meV-nál kisebb tiltott sávot találtunk a nanocsövek elektronjainak Fermi felülete közelében, ami a korrelációs effektusok következménye.



2.6. ábra. *Egyfalú szén nanocsövek optikai abszorpciós spektruma [36] után különböző átlagos átmérőjű mintákra. Az átmérőeloszlás átlaga alulról felfelé haladva növekszik.*

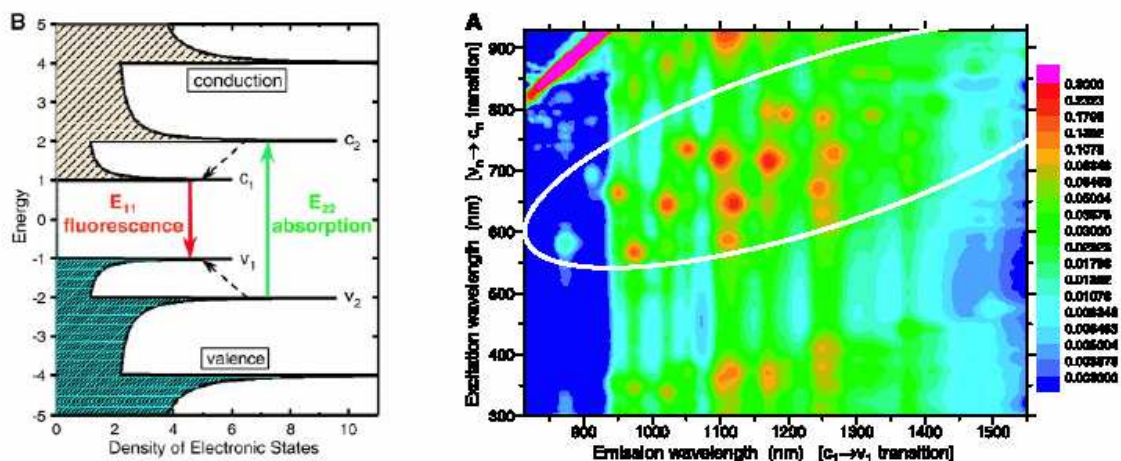
2.3. Egyfalú szén nanocsövek spektroszkópai vizsgálatai

2.3.1. Egyfalú szén nanocsövek optikai spektroszkópiája

Az optikai átmeneti energiák fentiekben említett átmérőfüggése azt eredményezi, hogy egy valódi mintára – mint amilyenre pl. az átmérőeloszlást mutatjuk a 2.2. ábrán – nem találunk éles optikai abszorpciót, hanem helyette elkent optikai átmeneteket kapunk, ami a nanocsövek összességéből ered, és nincs semmilyen finomszerkezete. Ilyen optikai abszorpciót mutatunk a 2.6. ábrán különböző átlagos átmérőjű nanocső mintákra. Látható, hogy ugyan az abszorpciós spektrum érzékeny a vizsgált nanocső minta átlagos átmérőjére, azonban az egyedi nanocsövekről semmilyen információt nem kapunk.

Az optikai abszorpciós mérések egy fontos ága a távoli infravörös tartományokig folytatott optikai abszorpció mérése. Ebben az energia-tartományban a Fermi felület környezetéről kaphatunk információt amiből következtethetünk a nanocsövek fémessé-

⁵Azaz amelyekre $n - m \bmod 3 = 0$ lenne de $m \neq 0$, pl. a (6,3) nanocső.



2.7. ábra. Baloldali ábra: fluoreszcencia folyamata egyfalú nanocsövekben. Jobboldali ábra: fluoreszcencia intenzitás kontúr ábrája az egyfalú nanocsövekben, [57, 58] után.

gére illetve esetleges kisenergiájú tiltott sávok jelenlétére [59].

Az optikai abszorpciós mérések továbbfejlesztett változatának tekinthető Weisman és társainak optikai fluoreszcencia mérései [57, 58]. A fluoreszcencia folyamatát sematikusán a 2.7. ábrán mutatjuk a mérési eredménnyel együtt [58] hivatkozás. A fluoreszcencia során egy nagyobb energiájú pl. E_{22} optikai átmenetet gerjesztünk, majd amennyiben a gerjesztett kvázirészecske átmegy egy kisebb energiájú Van Hove szingularitásra, akkor megfigyelhetjük az elektron-lyuk pár rekombinációjakor az emittált fotonokat E_{11} energiával.

Emiatt lényegében még egy spektrális információt kaphatunk az optikai abszorpció mellett, amellyel kiegészítve már lehetőség van egy adott mintában a nanocsövek kiralitásainak spektroszkópiai meghatározására⁶. A fluoreszcens intenzitást a 2.7. ábrán mutatjuk. A fluoreszcens spektroszkópia hátránya, hogy csak a szigetelő nanocsövek vizsgálatára alkalmas, és csak olyan nanocső mintákon figyelhető meg, ahol a nanocsövek egymástól jól el vannak választva. A továbbiakban megmutatjuk, hogy a Raman spektroszkópia is alkalmas a kiralítások egyértelmű azonosítására – hasonlóan a fluoreszcens spektroszkópiához – azonban alkalmazhatósága nem korlátozódik izolált és szigetelő nanocsövekre.

Az elmúlt években több kísérleti bizonyítékot találtak arra vonatkozóan, hogy az egyfalú szén nanocsövek optikai gerjesztésekor keletkező elektron-lyuk pár közti kölcsönhatást az optikai tulajdonságok értelmezésekor nem lehet elhanyagolni [30, 60–62]. Ezzel párhuzamosan elméletileg is megalapozták a korrelált elektron-lyuk párok, az ún. *exciton*-ok leírását az egyfalú nanocsövekben [26, 63–65]. Némiképp meglepő, hogy a

⁶Ez azért lehetséges, mert a fentiekben mutatott $E_{ii}^s \sim 1/d$ csak közelítőleg igaz, amint később tárgyaljuk.

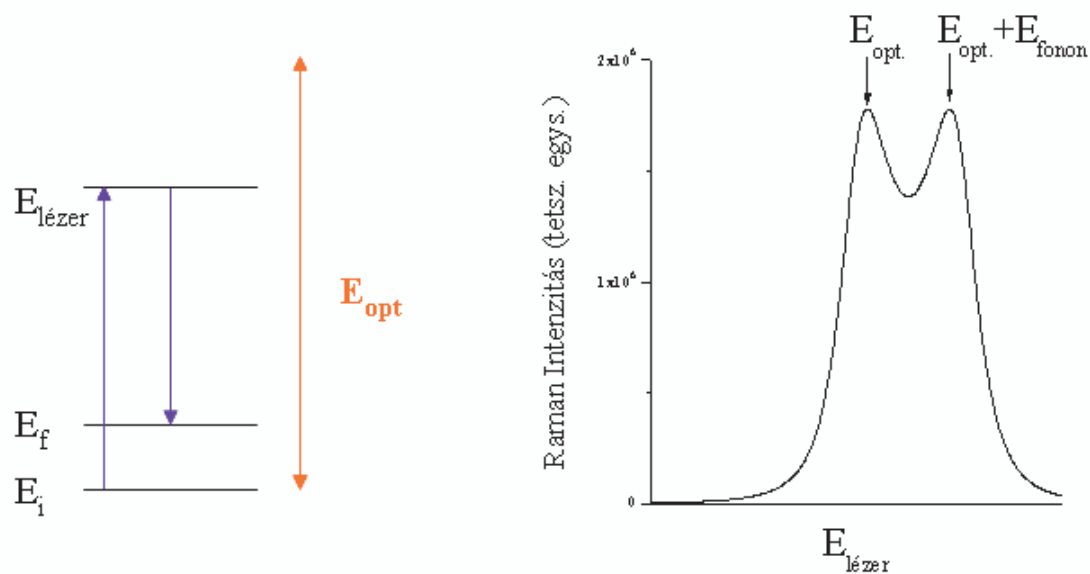
2004/2005-ös évet megelőzően hogyan lehetett a nanocsövek optikai abszorpcióját helyesen értelmezni, ha az hibás feltevésen – az egy-elektron kép helyességén – alapult. Kiderült, hogy *véletlenül* az *exciton* kötési energia – mely néhány 100 meV nagyságrendű és az összenergiát csökkenti – és az elektron-elektron kölcsönhatási energia – amely az összenergiát növeli – egymást éppen kiegyenlíti [63]. Emiatt az egy-elektron képben használt eredmények továbbra is érvényesek maradnak, és használhatóak a fentiekben is említett elektron-elektron és elektron-lyuk korrelációkat elhanyagoló modellek, mint pl. a *symmetry adapted tight-binding* modell. Ez egyben azt is jelenti, hogy van létjogosultsága az egy-elektron képben leírt sáv szerkezetnek és állapot sűrűségnek, amit a 2.5. ábrán mutatunk.

2.3.2. Egyfalú szén nanocsövek Raman spektroszkópiája

A rezgési spektroszkópai módszerek jelentőségét az adja, hogy lehetővé teszik a rezgési állapotok optikai mérését [66]. A rezgési állapotok ismerete azért lényeges, mert egy sor olyan információt hordoz, ami egyébként csak mikroszkópikus módszerrel lehetne feltárni. A rezgési spektroszkópia lehetővé teszi, hogy például egyedi molekulák szerkezetét, az atomi kötések elrendeződését és akár hibák jelenlétét is megfigyeljük. Természetesen a kapott spektrális információ csak közvetve hordozza mindezen tulajdonságokat, ezért általában csoportelméleti módszerekkel kombinált kvantummechanikai számolások szükségesek a rezgési spektrum teljes leírásához. Az rezgési spektroszkópia lehet infravörös vagy Raman spektroszkópia. Az infravörös rezgési spektroszkópiában a rezgések hatására bekövetkező elektromos dipól-momentum, míg a Raman spektroszkópiában az elektromos polarizálhatóság megváltozását detektáljuk [66].

A szén nanocsöveknek elemi cellájuk nagy mérete miatt sok rezgési módusuk van. Példaképp a (6,6) *armchair* nanocsőnek 8 infravörös aktív, 16 Raman aktív, 2 nulla frekvenciájú és 22 „csendes” (se nem Raman, se nem infravörös aktív) [67]. A nanocsövek infravörös rezgési spektroszkópiája sokkal kevésbé intenzíven kutatott, és ezért kevésbé jól ismert, mint a Raman spektroszkópia. Ismereteink szerint egy egyelőre vitatott közlemény jelent meg a témában [68]. Ennek fő oka az, hogy infravörös rezgési spektroszkópia kis energiájú fotonokat használ, míg a Raman spektroszkópiában látható fotonok inelasztikus szórását figyeljük meg, ami mérés technikailag általában kényelmesebb. Egy másik ok – amit itt tárgyalunk részletesen – az, hogy létezik az ún. rezonáns Raman erősítés jelensége.

A Raman spektroszkópia lényege, hogy a mintát általában látható tartományba eső fényel (de lehetne infravörös és ultraibolya is a gerjesztés) világítjuk meg, majd a mintán szóródó fényből kiválasztjuk az inelasztikusan szórt komponenseket. Az inelasztikus szóródás legfontosabb oka a 20 cm^{-1} -nél nagyobb fény-energia változásokra az, hogy rezgési állapotot gerjesztünk (Stokes folyamat) vagy egy rezgési állapot energiáját visszük



2.8. ábra. Baloldali ábra: A Stokes Raman folyamat sematikusan. Jobboldali ábra: Rezonáns Raman erősítés esetén megfigyelhető Raman intenzitás. Az $E_{\text{lézer}} = E_{\text{opt.}}$ és $E_{\text{lézer}} = E_{\text{opt.}} + E_{\text{fonon}}$ felel meg a bejövő illetve kimenő rezonanciáknak.

el a fotonnal (anti-Stokes folyamat). Azt, hogy adott rezgési állapot populációját lehet-e így megváltoztatni attól függ, hogy maga az állapot Raman aktív-e, azaz a rezgés a polarizálhatóság tenzorát befolyásolja-e. A Raman folyamat általában igen gyenge, minden $10^{12} - 10^{16}$ fotonra jut egy Raman folyamatban résztvevő foton. Mivel a bejövő fényhez képest kell igen pontosan mérni a szórt fény energiáját, a gerjesztéshez lézer (monokromatikus) forrást, a detektált fény spektrumanalíziséhez pedig holografikus rácsokat használunk.

A szórt fény energiájának a gerjesztéshez képesti megváltozását Raman *shift*-nek nevezzük⁷. Megállapodás szerint pozitív Raman shift jelent energia-átadást a rendszernek, azaz egy rezgés vagy fonon keltését, amit más néven Stokes folyamatnak is neveziünk⁸. Mivel a bejövő és a szórt fénynek is elhanyagolható az impulzusa, ezért a Raman módszerrel csak optikai fononokat figyelhetünk meg.

A Stokes Raman folyamatot sematikusan mutatjuk a 2.8. ábrán. Itt az i kiinduló állapotból (E_i energiával) gerjesztünk egy kvázirészecskét amely a bejövő fény energiáját és impulzusát is tartalmazza. A Stokes folyamatban az i állapot nem tartalmaz rezgéseket. Ez a kvázirészecske bomlik el és valamekkora valószínűséggel az f állapotba

⁷A továbbiakban is az angol megnevezést használjuk

⁸Látható, hogy szén nanocsövek mint makromolekulák leírásánál nem választjuk külön, hogy rezgésről vagy fononokról írunk-e. Az előbbi inkább a molekula jelleget, míg az utóbbi az elegendően nagy szilárdtest jelleget sugallja. Az irodalomban is hasonlóan keverve használják a két fogalmat nanocsövek esetén.

(E_f energiával), amely tartalmaz egy gerjesztett rezgési állapotot. Ez a leírás nem veszi figyelembe, hogy a rendszernek milyen sajátállapotai, vannak azaz azt, milyen energia állapotra is kerül a kvázirészecske. Könnyen belátható, hogy amennyiben a bejövő lézer energiájával megegyezik egy optikai átmenet energiája, akkor a kvázirészecske sokkal nagyobb valószínűséggel keletkezik és stabilabb, mintha ez a feltétel nem teljesülne. Ezt az esetet nevezzük bejövő rezonanciának, és ekkor rezonáns Raman erősítést figyelhetünk meg. Az is előfordulhat, hogy nem a bejövő, hanem a szórt (kimenő) foton energiája egyezik meg egy optikai átmenet energiájával. Ebben az esetben az E_f végállapot keletkezési igen valószínű, hiszen az elbomló kvázirészecske energiája azonos egy optikai átmenetével. Ezt nevezzük kimenő rezonanciának, és ekkor ugyancsak rezonáns Raman erősítést figyelhetünk meg. A 2.8. ábrán mutatjuk a Raman intenzitást rezonáns Raman esetén. Már itt előrebojsajtjuk, hogy a rezonáns Raman erősítésnek ez a tulajdonsága – azaz az optikai átmeneti energiára való érzékenysége – ad lehetőséget arra, hogy Raman módszerrel (ami pusztán rezgési spektroszkópia) az anyagok elektronikus szerkezetét is vizsgáljuk.

A rezonáns Raman erősítés precíz tárgyalásából [66] tudjuk:

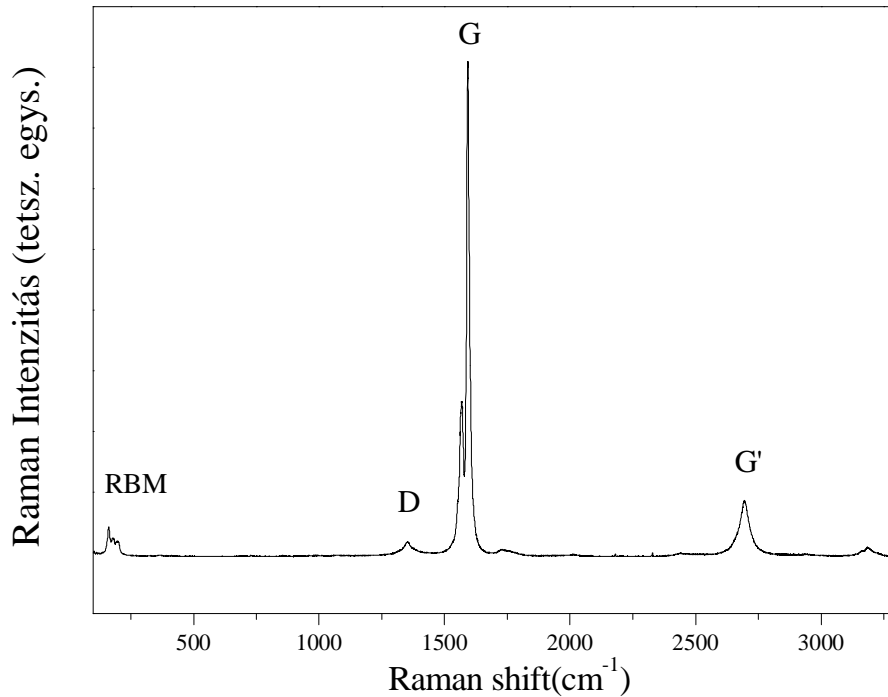
$$I(E_l) \propto M_{\text{eff}}^4 \left| \int \frac{(E_{\text{lézer}} - E_{\text{fonon}})^2 \cdot g_{\text{JDS}}(\epsilon) d\epsilon}{(E_{\text{lézer}} - \epsilon - i\Gamma)(E_{\text{lézer}} - E_{\text{fonon}} - \epsilon - i\Gamma)} \right|^2 \quad (2.3)$$

Itt $I(E_{\text{lézer}})$ jelöli a Raman intenzitást adott $E_{\text{lézer}}$ lézer energia mellett. A Raman intenzitás az az arányossági tényező, ami megadja, hogy adott bejövő intenzitású lézer gerjesztésre adott térszög alatt mekkora intenzitású a Raman folyamatban szórt fény. M_{eff} jelöli az effektív elektron-fonon csatolási tagot. Ez a tag a fononnak a kvázirészecskéből való keltése miatt lép fel. E_{fonon} a vizsgált rezgési módus energiája, Γ jelöli az ún. csillapítási paramétert ami lényegében a bejövő, vagy kimenő rezonanciák szélességként jelenik meg. Általában ez a gerjesztett kvázirészecske élettartamával, τ -val függ össze és $\hbar/\Gamma = \tau$. Az eredményeknél tárgyaljuk, hogy véges Γ értéket adhat az optikai átmenetek energiájának kiszélesedése. $g_{\text{JDS}}(\epsilon)$ jelöli az optikai átmenetek állapotsűrűségét ami figyelembe veszi a kezdő és végállapot közötti betöltöttség- különbséget (*Joint Density of States*).

A fentiek alapján, az egyfalú szén nanocsövek állapotsűrűségében megjelenő Van Hove szingularitások miatt igen jó közelítés, hogy

$$g_{\text{JDS}}(\epsilon) = \sum_i A_{ii} \delta(\epsilon - E_{ii}) \quad (2.4)$$

ahol A_{ii} jelöli az i -edik optikai átmenet erősségét és δ a Dirac-féle delta függvény. Emiatt



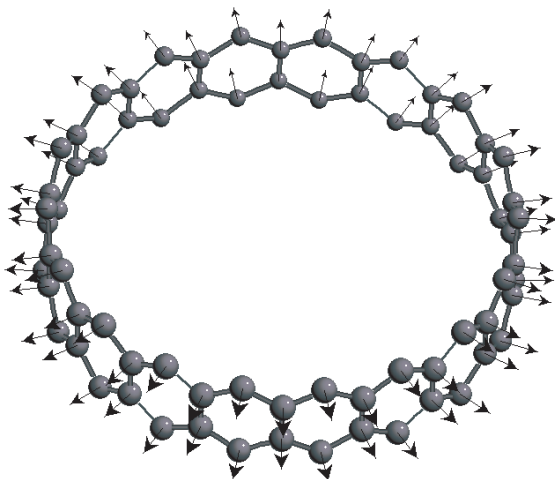
2.9. ábra. Egyfalú szén nanocsövek Raman spektruma a legfontosabb módusok megadásával 488 nm lézer gerjesztés mellett.

a 2.3. képletben az integrálás után adódik jó közelítéssel⁹:

$$I(E_1) \propto M_{\text{eff}}^4 \left| \sum_i \frac{(E_{\text{lézer}} - E_{\text{fonon}})^2}{(E_{\text{lézer}} - E_{ii} - i\Gamma)(E_{\text{lézer}} - E_{\text{fonon}} - E_{ii} - i\Gamma)} \right|^2 \quad (2.5)$$

A 2.5. képlet azt jelenti, hogy az egyfalú szén nanocsövek Raman módusainak intenzitását mérve kiszámíthatjuk, hogy mekkora optikai átmenettel rendelkező nanocsőtől ered a megfigyelt módus. Ezt a gondolatot megfordítva azt mondhatjuk, hogy adott lézer gerjesztési energia mellett azon nanocsövek dominálják a Raman spektrumot, amelyeknek az optikai átmenetei éppen rezonanciában (vagy közel rezonanciában) vannak a lézer energiájához képest. Rezonancia alatt természetesen a bejövő és kimenő rezonanciák összességét értjük. A Raman módszernek ezt a sajátosságát a szén nanocsöveken történő mérésekben *fotoszelekciónak* nevezzük. A rezonáns Raman erősítés és a fotoszelektív tulajdonságok magyarázzák a szén nanocsövek Raman vizsgálatának fontosságát: egyrésztől hatékony rezgési spektroszkópia lehetséges a nagy Raman intenzitás miatt, másfelől lehetőség van arra, hogy Raman spektroszkópiával egy adott nanocső mintában a kiralítások (átmérők) eloszlását megadjuk.

⁹Az eredmény nem egzakt a különböző A_{ii} -k miatt, azonban rezonancia esetén mindig a csak rezonanciában lévő tag A_{ii} -je számít.



2.10. ábra. Szén atomok elmozdulása a radiális lélegző módusban történő rezgés során.

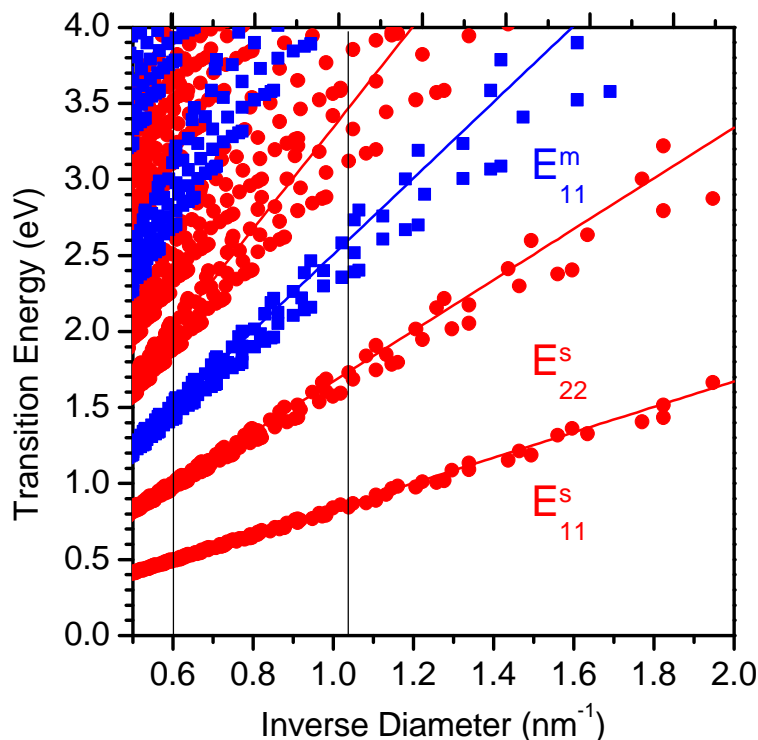
A további eredmények ismertetéséhez bemutatjuk a szén nanocsövek legfontosabb rezgési módusait. A 2.9. ábrán látható egy tipikus spektrum az általunk leggyakrabban vizsgált egyfalú szén nanocső minta esetén $d_{\text{mean}} = 1.4$ nm átlagos átmérő mellett. Az ábrán megadtuk a legfontosabb Raman módusok irodalomban szokásos jelölését is. A módusok elnevezése utal a módusok jellegére: RBM radiális lélegző módus (*Radial Breathing Mode*); G grafit csúcs (*Graphitic peak*); D rácshibák okozta csúcs (*Defect induced peak*); D' a D módushoz tartozó két fonon csúcs a D módus kétszeres frekvenciájánál. Ezen módusok közül a minták minőségének karakterizálására leggyakrabban a D és G módusok intenzitás-arányát szokták használni mivel a G módus nagysága csak a szén atomoktól függ és a D módus intenzitása viszont arányos a rácshibák számával [69]. A G módus a szén atomoknak a nanocső tengelye menti érintőirányú, tangenciális mozgásából ered.

A továbbiakban az RBM Raman módussal foglalkozunk részletesen. Ez a módus az egyfalú nanocsövek egyedi módusa, semmilyen más anyagban – még többfalú szén nanocsövekben sem – nem figyelhető meg. A 2.10. ábrán mutatjuk a rezgés során a szén atomok elmozdulását. Ahogyan a neve is sugallja, a rezgés során a szén atomok sugárirányban egyszerre mozdulnak el, így a nanocső mintegy „lélegzik”. Az RBM módus nemcsak egyedi, hanem különlegesen fontos is az egyfalú szén nanocsövek kutatása szempontjából. Kürti és társai megmutatták, hogy e módus rezgési energiája¹⁰ fordítottan arányos az egyfalú nanocső átmérőjével [70], mégpedig:

$$\nu_{\text{RBM}} = C_1/d + C_2 \quad (2.6)$$

ahol a $C_1 \sim 230 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ és $C_2 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ konstansok, de a pontos értékük az irodalomban vitatott. A C_2 konstans írja le a nanocső-nanocső kölcsönhatást a nanocső

¹⁰Az irodalomban is meglehetősen lazán kezelik a rezgési-„frekvencia”, „energia” *Raman-shift* fogalmakat hiszen mindegyik energia egységeiben értendő és ugyanarra a mennyiségre utal.



2.11. ábra. Kataura-plot, azaz optikai átmeneti energiák az inverz nanocső átmérő függvényében elsőszomszéd *tight-binding* modellben számítva [53] után. A négyzetek, illetve a körök a fémes illetve szigetelő nanocsövek optikai átmeneteit jelölik.

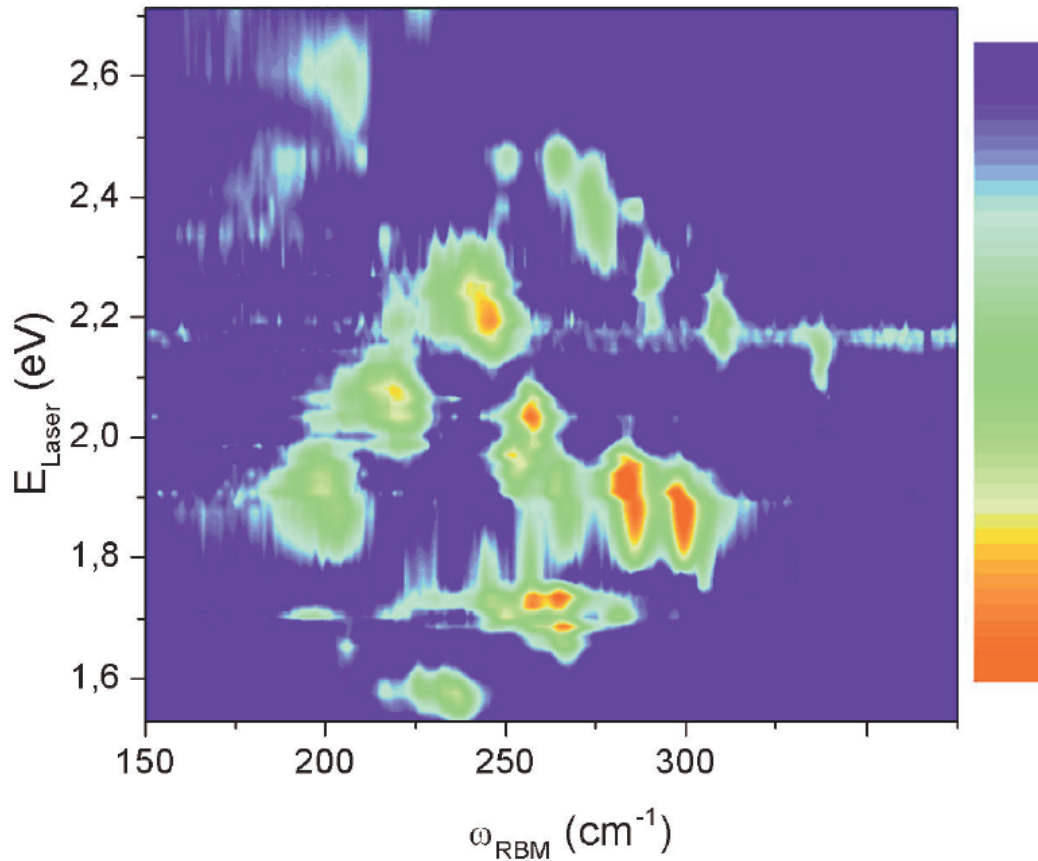
kötegekben. A 2.6. képletből rögtön kitűnik az RBM Raman módus jelentősége: ennek vizsgálata lehetőséget ad a szén nanocsövek átmérőeloszlásának meghatározására ami a szén nanocső minták egy igen fontos paramétere.

Itt emlékeztetünk arra, hogy nem az RBM energiája az egyetlen egyfalú szén nanocső paraméter ami a nanocsövek átmérőjével közel fordítottan arányos, hanem az optikai átmenetek energiája is közel fordítottan arányosak az átmérővel, ahogyan az a 2.2. egyenletben is kiderül. Az egyfalú szén nanocsövek Raman jelének erős fotoszelektivitása miatt egyértelmű, hogy adott átmérőjű és így adott RBM Raman *shift*-tel rendelkező nanocső mekkora lézer gerjesztési energia mellett mutat rezonáns Raman erősítést.

Ezt az összefüggést demonstrálja a 2.11. ábra, amelyet *Kataura-plot*-nak neveztek el Kataura és társainak [53] úttörő munkája nyomán. A szerzők az összefüggést a legegyszerűbb, elsőszomszéd *tight-binding* modellben számították ki. Később tárgyaljuk, hogy a számolási módszer finomításával a kísérleti értékeket pontosan leíró *Kataura-plot*-hoz juthatunk. Azonban látjuk, hogy még ebben a modellben is nem teljesen lineáris az összefüggés az optikai átmeneti energiák és az inverz átmérő között¹¹.

A gyakorlati Raman spektroszkópia számára a *Kataura-plot* nagy jelentőséggel bír:

¹¹Ezt az effektust *trigonal-warping* néven ismeri az irodalom és a oka az, hogy a sáv szerkezet nem pontosan forgási ellipszoid a Γ pont közelében hanem háromfagású szimmetriával rendelkezik [71].

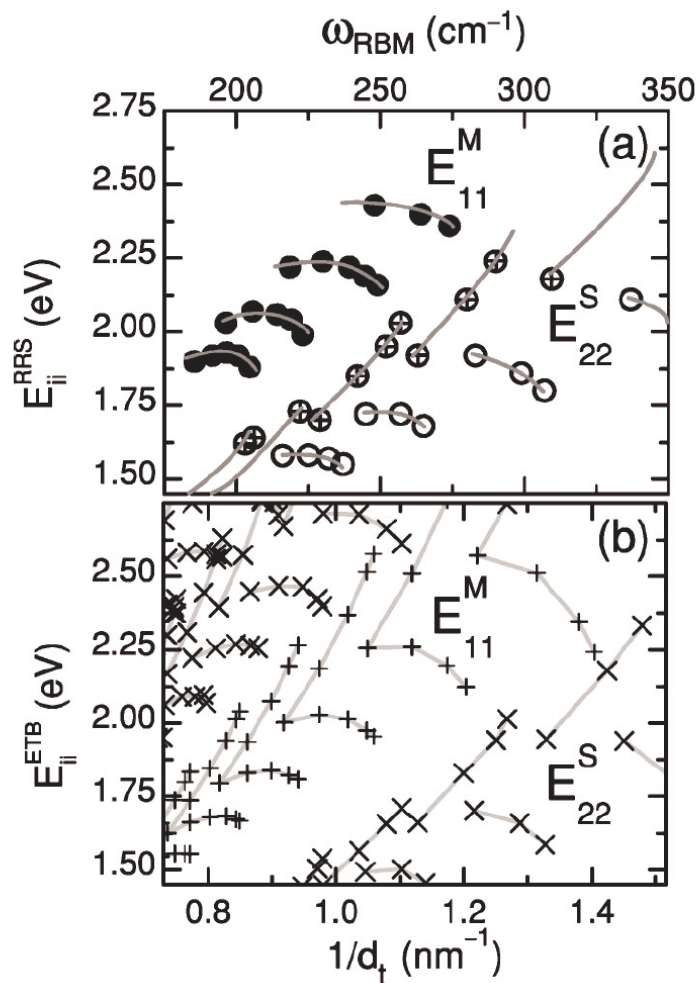


2.12. ábra. Kísérleti Kataura-plot vagy Raman-map [72]. A vízszintes tengely az RBM rezgési energiáját vagy frekvenciáját mutatja.

megadja, hogy adott lézer gerjesztési energia mellett milyen RBM Raman *shift* értéknél milyen átmérőjű és kiralitású egyfalú szén nanocsövet figyelhetünk meg, ami a Raman spektrumok kiértékelésekor mindennapos fogodzkodót jelent. Például, egy $d_{\text{mean}} = 1$ nm átlagos átmérőjű nanocső mintában 1.6 eV-os lézer gerjesztést használva főleg a szigetelő nanocsövek jelét látjuk, míg 2.4 eV körüli lézer gerjesztések esetén főként a fémes nanocsövek jelét.

A *Kataura-plot* kísérleti meghatározását egymástól függetlenül végezte el Jorio [72] és Thomsen [73] csoportja, az eredményt a 2.12. ábrán mutatjuk a színskálájú kontúrok felhasználásával [72] után. Ezt a fajta ábrázolásmódot nevezik kísérleti *Kataura-plot*-nak, de elterjedt a *Raman-map* azaz Raman-térkép elnevezés is. A Raman-térképet úgy lehet meghatározni, hogy sok különböző lézer gerjesztés mellett felvesszük az RBM spektrumokat, majd ezekből állítjuk össze a háromdimenziós felületet. Ez a fajta vizsgálat tehát nagyon idő- és emberi munka igényes, sokkal inkább mint a fentiekben ismertetett fluoreszcens spektroszkópia, amit egy spektrométer automatikusan el tud végezni.

A kísérleti Raman-térképet és a *Kataura-plot*-ot a 2.13. ábrán hasonlítjuk össze [75] után. A *Kataura-plot* az elérhető legpontosabb számolások felhasználásával készült. Az



2.13. ábra. Felső ábra: kísérleti Raman-térkép [72], alsó ábra: *extended tight-binding* modellben számított Raman-térkép [74]. Vegyük észre, hogy a kísérleti és elméleti adatok vízszintes skálája nem azonos egységekben van megadva. Vonalak kötik össze az azonos egyfalú nanocső „család”-okhoz tartozó kiralításokat, melyekre $2 \cdot n + m = \text{konstans}$. Az ábra a [75] hivatkozás alapján készült.

ábra felső részén körökkel jelöltük a kísérleti Raman-térképen a Raman intenzitások maximumához tartozó csúcsokat [72], míg az alsó ábrán mutatjuk a számított Raman-térképet a [74] hivatkozásból. A számoláshoz az ún. *extended tight-binding* módszert használták [74], ami több elsőszomszéd kölcsönhatást enged meg. E módszer eredményei azonosak a fentiekben említett Popov által kidolgozott ún. *symmetry adapted tight-binding* módszer eredményeivel, azonban utóbbi elegánsabban veszi figyelembe a nanocső szimmetriáit.

Vegyük észre, hogy a kísérleti és elméleti adatok vízszintes skálája nem azonos egységekben van megadva: a kísérleti adatokra ez a Raman *shift*, míg a számolt eredményekre ez a nanocső átmérőjének reciproka. Az összehasonlítás értékét éppen az adja, hogy

mindkét fajta ábrán van a csúcsoknak egy-egy olyan „alakzata”¹² amit a másikkal össze lehet hasonlítani. Így amikor a mért és számított „alakzatok” a lehető legjobban illeszkednek egymásra, akkor meg lehet adni a kísérletileg megfigyelt csúcsokhoz tartozó kiralításokat. Ez az eljárás egyben automatikusan megadja a Raman shift és az inverz nanocső átmérő közötti összefüggésben szereplő, a 2.6. képletben megadott C_1 és C_2 konstansokat. A 2.13. ábrán a vízszintes tengelyek már úgy vannak ábrázolva, hogy a lehető legjobb illeszkedést kapjuk, azonban a függőleges tengelyen szándékosan mutatjuk a számolásban kapott energiákat skálázás nélkül.

Látható, hogy az átmeneti energiák között van egy kb. 15 %-os különbség. A különbség az átmeneti energiákban abból ered, hogy – mint ismertes – a *tight-binding* módszer alulbecsli a vizsgált rendszerek energiáit. Azonban a két „alakzat” a függőleges tengelyek átskálázásával egymásba vihető. Ezt a fajta egyeztetést a kísérlet és elmélet között a szén nanocsövek átmeneti energiáira *pattern-analysis*-nek nevezik, és először Weisman és tsai. használták a fluoreszcens spektroszkópia eredményeinek értelmezésénél.

A 2.11. ábrán mutatott *extended tight-binding* és az elsőszomszéd *tight-binding* eredményt összehasonlítva látható, hogy bizonyos nanocsövek rezonancia energiái jelentősen eltérnek a lineáris viselkedéstől és úgy tűnik, mintha néhány kiralítás „ág”-ba rendeződne melyek együtt „hajlanak” el a lineáris viselkedéstől. Ezt a viselkedést *family-behavior*-nak nevezték el¹³, és azt találták, hogy azon nanocső „család”-okhoz tartozó kiralítások követnek azonos viselkedést melyekre $2 \cdot n + m = konstans$. Látható, hogy a *family-behavior* mind a kísérletben, mind az elméletben megjelenik, ezért ez egy fontos jellegzetessége a szén nanocsövek sáv szerkezetének. A jó egyezés a kísérlet és elmélet között így lehetővé teszi, hogy a kísérleti Raman-térképen talált csúcsokhoz tartozó nanocső kiralításokat egyértelműen azonosítsuk. Ennek nagy gyakorlati jelentősége van, mert ezzel az egyfalú szén nanocső minták átmérő és kiralítás eloszlását nagy pontossággal meghatározhatjuk.

Az egyfalú szén nanocsövek Raman spektroszkópiai vizsgálatainak eredményeit összefoglalva azt mondhatjuk, hogy ez egy hatékony, jól detektálható spektroszkópiai módszer. Lehetővé tette, hogy a nanocsövek optikai átmeneti energiáit meghatározzuk, az elméleti eredményekkel összehasonlítva pedig egy spektroszkópia módszerhez jutottunk, ami – szemben a fluoreszcens spektroszkópiával – minden nanocsövet detektál és makroszkópikus, bármilyen formában jelen lévő nanocső mintára elvégezhető. A módszer egyetlen hátránya a viszonylag nagy idő és emberi munka igénye. Ehhez hasonló méréseket mutatunk be ebben a dolgozatban is egyfalú nanocsövekre és kétfalú nanocsövek belső nanocsöveire a hőmérséklet függvényében.

¹²Angolul erre a *pattern* elnevezést használják.

¹³Ennek nincs elfogadott magyar megfelelője.

2.3.3. Mágneses rezonancia szén nanocsöveken

A mágneses rezonancia spektroszkópiát széleskörűen használják a fizikától a kémián át a biológiáig és orvostudományig. A módszer sokoldalúságát az adja, hogy roncsolásmentesen végezhetjük az anyagok belső szerkezetének és elektronikus állapotának vizsgálatát. A mágneses rezonancia módszerek alapja a mágneses tér hiányában degenerált spin állapotok mágneses térben történő felhasadása, majd az így keletkező ún. Zeeman-állapotok között keltett rezonáns átmenet [76]. A rezonancia gerjesztéshez szükséges energia nagysága függ a vizsgált spinhez tartozó mágneses momentum nagyságától és a használt mágneses tértől, és fennáll az

$$\frac{\omega}{\gamma} = B \quad (2.7)$$

összefüggés. Itt B jelöli a mágneses tér nagyságát, ω a gerjesztéshez szükséges elektromágneses sugárzás körfrekvenciája és γ az ún. giromágneses faktor¹⁴, aminek értéke $\gamma \approx 2\pi \cdot 43$ MHz/T protonra és $\gamma \approx 2\pi \cdot 28$ GHz/T elektronra. Ennek megfelelően a kísérleti technika is szétválk magmágneses rezonanciára (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) és elektron-spin rezonanciára (*Electron Spin Resonance*, ESR). Általában az NMR módszert arra használják, hogy a magok környezetéről jussanak információhoz, azonban az ESR módszerben lehetőség van arra, hogy maguknak az elektronoknak a korrelált vagy kölcsönható viselkedését figyeljük meg, mint például vezetési elektron-spin rezonancia esetén vagy ferromágneses rezonancia esetén. Ennek oka az, hogy a magspinek közötti kölcsönhatás egészen alacsony (mK-es) hőmérsékletekig elhanyagolható, tehát a spin-szuszeptibilitásuk paramágneses, azonban az elektron spinek számos esetben erősen kölcsönhatnak egymással. Itt fontos megjegyezni, hogy az általunk bemutatandó kísérletekben az ESR módszert nem kölcsönható elektronokkal végezzük, tehát ezek a spinek is a környezetüket vizsgálják elsősorban. Ebben az értelemben az ESR kísérleteink teljesen analógok az NMR kísérletekkel¹⁵.

Az egyik legfontosabb, mágneses rezonanciában mérhető paraméter az ún. spin-rács relaxáció, vagy T_1 . Ez annak a karakterisztikus ideje, hogy a rezonancia gerjesztés után a Zeeman állapotok populációja milyen gyorsan áll vissza a termikus egyensúlyhoz. Az elnevezés eredete, hogy ez a folyamat a Zeeman állapotok szempontjából nem konzerválja az energiát, ezért szükséges a környezettel való kölcsönhatás. A történelmileg először felfedezett spin-rács relaxációért a ráccsal való kölcsönhatást tették felelőssé [76]¹⁶.

¹⁴Használatos még a giromágneses arány elnevezés is

¹⁵Azt az ESR módszert, amikor paramágneses, nem kölcsönható elektronokkal dolgozunk nevezik paramágneses elektron-spin rezonanciának, EPR. Mi azonban mindenhol az általánosabb ESR elnevezést használjuk.

¹⁶A T_1 jelölést pedig a mágneses rezonancia klasszikus leírásához használt ún. Bloch-egyenletekben megjelenő spin-rács relaxációt leíró fenomenológikus paraméterként vezették be.

A szilárdtestfizikában a lokális spin-próbák egyik legfontosabb relaxációs járuléka a velük kölcsönható delokalizált elektronok spin-szuszeptibilitásából eredő relaxáció. Erre az NMR esetén ún. Korringa relaxációt kapjuk [76]:

$$\frac{1}{T_1 T} = \left(\frac{4\pi k_B}{\hbar} \right) A^2 \bar{n}(E_F)^2 \quad (2.8)$$

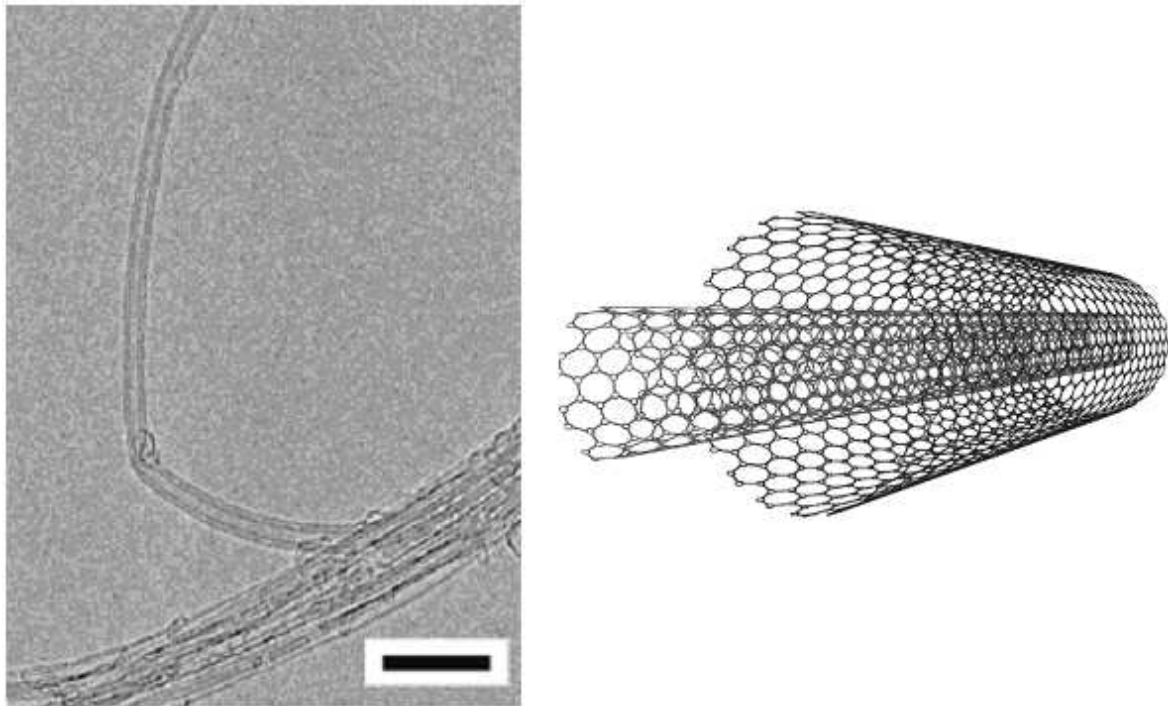
itt $\bar{n}(E_F)$ jelöli a vezetési elektronok állapotosságát a Fermi felületen és A az elektronok és magok közti hiperfinom csatolási állandó. Látható, hogy a $\frac{1}{T_1 T}$ érték hőmérsékletfüggetlen ilyen esetben. Ebben a dolgozatban lesz szó arról, hogy amennyiben elektron-spin nyomjelzőket vizsgáljuk a vezetési elektronok állapotosságát a 2.8. képlettel azonos alakot használhatunk csak a A csatolási állandó jelentése változik meg.

Amint a bevezetőben említettük, az egyfalú szén nanocsövek mágneses rezonanciáját az ebben a dolgozatban bemutatott kísérletekkel alapoztuk meg. A korai irodalomban két NMR munkát találunk, mindkettő ^{13}C izotóppal dúsított egyfalú szén nanocső minta felhasználásával készült [43, 44]. Azonban nem bizonyított, hogy ezekben a korai mintákban valóban a szén nanocsövek alkották-e az anyag nagy részét, ugyanis azóta tisztázódott, hogy egy tisztítatlan egyfalú szén nanocső minta tömegének nagy része (több mint 80 %-a) egyéb szennyező fázisokat tartalmaz. Amennyiben ezek egy része szén alapú, akkor ezek is ^{13}C izotóppal lévén dúsítva az NMR jelet meghamisítják. Amint itt bemutatjuk, mi megoldást találtunk erre a problémára azzal, hogy szelektíven csak nanocsöveket dúsítottunk a ^{13}C izotóppal. Ezt úgy értük el, hogy egyfalú nanocsövek belsejében ^{13}C izotóppal dúsított belső nanocsöveket növesztettünk.

Az egyfalú szén nanocsövek ESR vizsgálatai ismereteink szerint csak negatív eredményekre korlátozódnak. Megmutatták, hogy az egyfalú szén nanocső minták nagy ferromágneses háttér jeleket mutatnak ami a nanocső növesztéséhez használt mágneses átmeneti fémek kis klaszteriből ered [77]. Ezen kívül azt is megmutatták, hogy a fémes nanocsöveken lévő vezetési elektronok ún- vezetési elektron rezonanciája nem látszik az ESR spektrumokon [47]. Ennek okára számos spekuláció született, a legvalószínűbb az, hogy a vezetési elektronok a nanocsövekkel érintkező mágneses szennyező atomokkal vagy atomi-klaszterekkel való kölcsönhatás miatt nagyon gyorsan relaxálnak, ezért az ESR jelük nem detektálható. Amint itt bemutatjuk, mi erre a problémára azt a megoldást találtuk, hogy spin-nyomjelzőket hozunk szoros kontaktusba a nanocsövekkel és ezek ESR spektroszkópiájából következtetünk a nanocsövek tulajdonságaira.

2.4. Egyfalú szén nanocsövek módosulatai

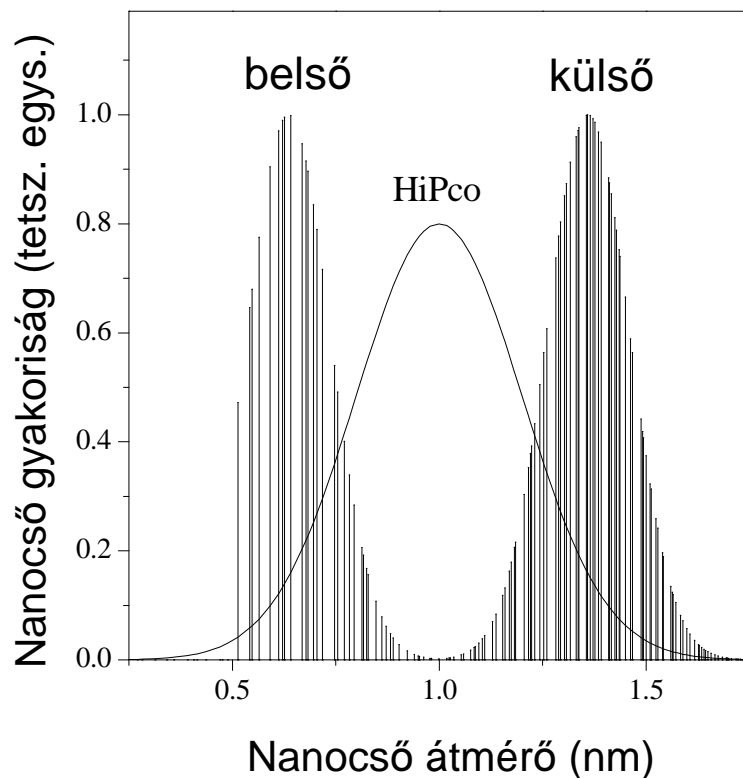
Ahogy a bevezetőben is említettük, az egyfalú szén nanocsövek egyik fontos módosulata az az anyag, amit a fullerének nanocsövekbe töltésével kapunk [31]. Ez akkor



2.14. ábra. Bal oldal: a kétfalú nanocsövek nagyfelbontású elektronmikroszkópos képe. A fekete vonal 5 nm távolságot mutat. Jobb oldal: a kétfalú nanocsövek sematikus szerkezete.

valósul meg, amikor a „gazda” nanocső átmérője 1.32 nm vagy annál nagyobb, mert ekkor „belefér” a 0.7 nm átmérőjű C_{60} fullerén úgy, hogy a fullerén és a nanocső fala közti távolság valamivel kisebb, mint a Van der Waals távolságban grafitban. Ez utóbbi 0.335 nm [67]. Ez a struktúra energetikailag igen stabil, mivel a betöltéshez fullerénenként 1 eV energianyereség tartozik [78, 79]. Ezt a *peapod*, vagy $C_{60}@SWCNT$ szerkezetet mutatjuk az 1.1. ábrán. A nanocső teljes belső terének kitöltésére akkor van lehetőség, ha oxigén jelenlétében hőkezelt, jól kinyitott egyfalú nanocsöveket magas C_{60} gőznyomással kezelünk. Ezt először Kataura és tsai. érték el: a kinyitott nanocsöveket lezárt üveg-ampullába helyezték C_{60} -nal együtt, majd ezt 600 °C-on hevítették. Ezután dinamikus vákuumban történő hőkezeléssel vagy toluol oldószerben történő mosással a nem a nanocső belsejében lévő fullerének eltávolíthatóak, így biztosítva azt, hogy a fullerének specifikusan csak a nanocsövek belsejében találhatóak meg.

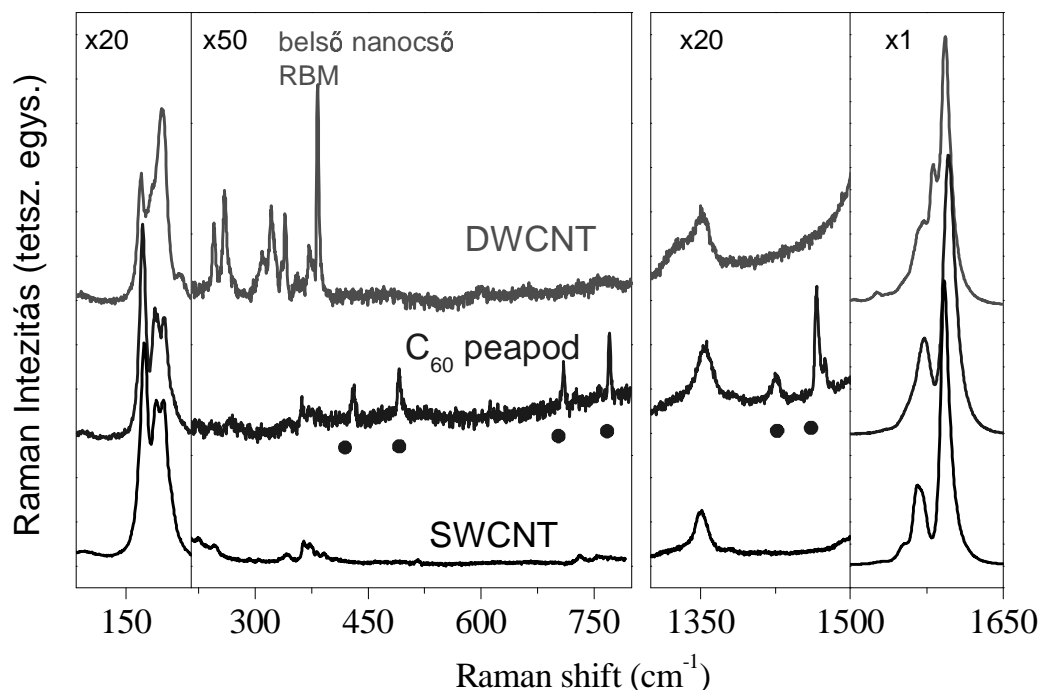
Számunkra a *peapod*-ok különleges jelentőséggel bírnak, ugyanis ezek teszik lehetővé a legtöbb, ebben a dolgozatban bemutatott kísérlet elvégzését. Először véletlenül figyelték meg, hogy intenzív elektronnyalábbal történő besugárzás hatására a *peapod*-okban a betöltött fullerénekből belső nanocsövek alakulnak ki [34]. Később kiderült, hogy a belső nanocsövek hőkezeléssel is létrehozhatóak, ehhez 1200 °C fölötti hőmérsékletre kell hevíteni a *peapod*-okat dinamikus vákuumban [35]. Utóbbira azért van szükség, hogy az anyag ne oxidálódjon ezen a magas hőmérsékleten. A fullerének belső nanocsővé átalakulása irreverzibilis folyamat, oka az, hogy a fullerének zárt molekula szerkezete a 12



2.15. ábra. Belső és külső nanocsövek gyakorisága az itt használt mintákban. Összehasonlításként mutatjuk a HiPco egyfalú nanocső mintában a nanocsövek gyakoriságának burkolóját. Vegyük észre, hogy sokkal kevesebb geometriailag megengedett belső nanocső kiralitás van, mint külső. A belső nanocsövek gyakoriságában a ~ 0.5 nm alatt megfigyelt levágást az indokolja, hogy 1.2 nm-nél kisebb külső nanocsövekbe nem mennek be a fullerének [78, 79], így belső nanocsövek sem keletkezhetnek.

ötszöggel energetikailag kedvezőtlenebb, mint a csak hatszögeket tartalmazó belső nanocsöveké. A magas hőmérséklet biztosít elegendő energiát a két állapot közti energiagát leküzdéséhez [80, 81].

A kialakuló szerkezetet kétfalú nanocsőnek nevezzük és használjuk a DWCNT rövidítést is (*Double-wall carbon nanotubes*). A kétfalú nanocső tartalmaz egy külső „gazda” nanocsövet és egy azzal koaxiális belső nanocsövet. A szerkezet elektronmikroszkópos felvételét és sematikus szerkezetét mutatjuk a 2.14. ábrán. Mivel a belső nanocsövek a külső nanocsövek által behatárolt nano-térben növekedhetnek, ezért azt várjuk, hogy az átmérőeloszlásuk követni fogja a külső nanocsövek átmérőeloszlását. Abe és tsai. röntgen-diffrakció módszerével követték a belső nanocső növekedése során bekövetkező szerkezeti változásokat [82]. Azt találták, hogy a belső nanocsövek átlagos átmérője 0.72 nm-rel kisebb a külső nanocsövek átlagos átmérőjénél. A mi esetünkre – amikor az átlagos külső nanocső átmérő 1.4 nm – vonatkozó átmérőeloszlásokat mutatjuk a 2.15. ábrán. Ez alapján az általunk legtöbbször használt 1.4 nm átlagos átmérőjű nanocső mintákban a belső nanocsövek átlagos átmérője 0.68 nm. A 2.15. ábrán összehasonlításként



2.16. ábra. Raman spektrum változása a kétfalú nanocső előállításánál 496 nm-es lézer gerjesztés mellett a [48] hivatkozás után. A peapod mintában körökkel jelzett éles csúcsok a betöltött C_{60} fullerének Raman módusai. Vegyük észre, hogy ezek eltűnnek a kétfalú nanocsövet kialakító hőkezelés hatására, és ekkor a $220\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ tartományban a belső nanocsövek éles vonalait figyelhetjük meg.

mutatjuk egy kisebb átmérőjű egyfalú nanocső minta (az ún. HiPco nanocső, ld. bővebben a 4. fejezetben.) átmérőeloszlásának burkolóját .

Látható, hogy a belső nanocsövek átmérőeloszlása átfed az egyfalú HiPco nanocsövek átmérőeloszlásával, így a két rendszer összehasonlítása hasznos lehet. Ezt tárgyaljuk bővebben a 4. fejezetben. Ugyanott azt is bemutatjuk, hogy Raman spektroszkópiával megerősítettük Abe és tsainak. eredményét [82] a külső-belső átmérők különbségére vonatkozóan azzal a többlet információval, hogy a Raman spektroszkópiában az egyedi kiralitásokhoz tartozó rezgési vonalakat is mérhetjük szemben a röntgen-diffrakcióval, ami egy átlagos információt szolgáltat.

A kétfalú nanocsövek *peapod*-ból történő előállítását követhetjük Raman spektroszkópiával. A 2.16. ábrán mutatjuk az egyfalú nanocső \rightarrow *peapod* \rightarrow kétfalú nanocső átalakulások közben bekövetkező változásokat a [48] hivatkozás után. Az ábrán mutatjuk a köztes anyag, a *peapod* Raman spektrumát is. Ez a kiinduló egyfalú nanocső és a C_{60} fullerén Raman spektrumainak szuperpozíciójaként értelmezhető. A belső nanocsöveket kialakító hőkezelés hatására eltűnnek a fullerén jól definiált módusai, helyettük a $220\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ spektrális tartományban éles módusok jelennek meg. A 2.6. egyenletben mutatott összefüggés alapján ezek a módusok 0.7 nm -es átlagos nanocső átmérőhöz

tartoznak, ezért ezeket Bandow és tsai. [35], illetve később Pfeiffer és tsai. [48] a belső nanocsövek RBM Raman módusaiként azonosította. Ezt a módust vizsgáltuk részletesen munkánkban, és többek között arra a kérdésre kerestünk választ, hogy mi okozza a belső nanocsövek RBM vonalainak a keskenységét.

3. fejezet

Mintakészítés és kísérleti technika

Ebben a fejezetben tárgyaljuk a mintakészítés illetve mérésre történő minta előkészítés részleteit valamint a kísérleti körülményeket és berendezéseket. Itt csak olyan módszereket ismertetünk melyek már korábban az irodalomban ismertek voltak, az itt újonnan kifejlesztett előállítási módszereket az eredmények megfelelő helyein részletezzük.

3.1. Mintakészítés

Kereskedelmi forrásból származó egyfalú nanocső (SWCNT) mintákat használtunk a legtöbb kísérletünkhöz. A használt minták legfontosabb paramétereit 3.1. táblázatban foglaltuk össze. Ezek közül is legtöbb kísérletünket az „N” nanocső mintán végeztük. A kereskedelmi minták használatát az indokolja, ezekből nagyobb mennyiség állt rendelkezésre így sok reprodukálható kísérletet végezhetünk. Ennek ára az, hogy a nanocső minta paramétereit, úgy mint tisztaság, átmérő eloszlás stb. magunknak kellett meghatározni, illetve kisebb kontrollunk volt a gyártási körülmények felett, mintha tud-

SWCNT minta	Forrás	d_{mean} (nm)	σ (nm)	módszer
R	Rice	1.35	0.09	LA
N	NCL	1.40	0.10	AD
HiPco	CNI	1.0	0.12	HiPco

3.1. táblázat. *A kísérletekben használt, kereskedelemben kapható nanocső minták legfontosabb paramétereit: minta jelölése; gyártók (Rice: Tubes@Rice, Houston, USA, NCL: Nanocarblab, Moscow, Russia; CNI: Carbon Nanotechnologies Inc. Houston, USA); a nanocső-átmérők eloszlásának középértéke d_{mean} ; az eloszlás σ szórás; és a gyártási módszerek elnevezése LA: lézeres leválasztás (laser ablation), AD: ívkisülés (arc-discharge), HiPco módszer (High-Pressure CO conversion).*

mányos kollaboráció keretében szereztük volna be a mintáinkat. Az „N” nanocső minta használatát kísérleteinkhez az indokolja, hogy ennek 1.4 nm az átlagos átmérője ami éppen optimális a *peapod* készítéshez ami viszont a legtöbb kísérletünk kiindulópontja. A felhasznált nanocsövek átmérőjének eloszlását Raman spektroszkópiából határoztuk meg követve Kuzmany és társai munkáját [83].

Ahogy a 4. fejezetben láthatjuk, használtunk CVD módszerrel növesztett kétfalú nanocsöveket is, melyeket a Nanocyl SA, Belgium cégtől szereztünk be. A természetes szén tartalmazó fulleréneket a Hoechst AG, Frankfurt, Germany cégtől, míg a ^{13}C izotóppal dúsított fulleréneket a Mercorp Inc., Tucson, USA cégtől szereztük be.

A *peapod*-ok előállításának első lépése olyan egyfalú nanocső minta elkészítése amely nyitott nanocsöveket tartalmaz. Érdekes módon a kereskedelmileg kapható tisztított nanocső minták már nyitottak, ami a tisztítási eljárás melléktermékének tekinthető. Az előállítás egységesítése érdekében azonban első lépésként mindig 450 ^{circ}C-on levegőn hevítettük a mintákat mintegy fél óráig. Erről tudható, hogy a nanocsöveket kinyitja [33]. A *peapod*-ok előállítására leggyakrabban használt módszerünk a gőzfázisból vagy más szóval fullerén párologtatásával történő előállítás. Az 5. fejezetben szó lesz az ún. hidegtöltögetéses módszerről amit az itt vázolt munka keretében fejlesztettünk ki.

A gőzfázisból történő *peapod* előállításhoz a nyitott nanocsöveket és fulleréneket egy kvarc kapillárisban vákuumban leforrasztottuk majd így lezártan 650 °C-on két óráig hevítettük. Ezen a hőmérsékleten a fullerének már szublimálnak¹ így a lezárt kapilláris terében nagy fullerén gőznyomás alakul ki. Ennek hatására mennek be a fullerének a nanocsövek belső terébe. Ezután a kapillárist feltörve az anyagot dinamikus vákuumban hevítettük ugyanekkora hőmérsékleteken 1 óráig ami eltávolítja azokat a fulleréneket melyek nincsenek a nanocső belsejébe bezárva. A betöltés határfokát legjobban Raman spektroszkópiából lehet meghatározni a fullerén és nanocső Raman módusok relatív arányának méréséből [84].

A *peapod*-okból kétfalú nanocsöveket állíthatunk elő 1250 °C-on dinamikus vákuumban történő 2 órás hevítéssel. A belső nanocsövek kialakulásának követésére a legpontosabb makroszkopikus módszer megintcsak a Raman spektroszkópia, mivel a belső nanocsövek jele igen jellegzetes.

3.2. Spektroszkópiai módszerek

3.2.1. Raman spektroszkópia

A Raman spektroszkópiát egy „három monokromátoros Dilor xy” spektrométerrel berendezésen mértük, több különböző lézerrel gerjesztve. Ezek Argon/Krypton Helium/Neon és Titán-Zafír lézerek voltak. Ezekkel a 1.83-2.54 eV (676-488 nm) gerjesztési

¹Irodalmi adatok szerint a szublimáció 650 °C fölött indul el[67].

energia tartományt tudjuk lefedni. A *bucky-paper* mintákat egy kvarc-ablakkal ellátott kriosztát hideg-ujjára ragasztottuk ezüstpasztával a jó termikus kontaktus érdekében. A minták vákuumban voltak azonban nem detektáltunk észrevehető fűtési effektusokat a lézer miatt. A kriosztáttal a 20-600 K hőmérsékleti tartomány érhető el.

3.2.2. Mágneses rezonancia spektroszkópia

Az elektron spin rezonancia méréseket egy Bruker Elexsys X-sávú, azaz 9 GHz-es spektrométeren végeztük egy átfolyós hélium kriosztát felhasználásával. A mikrohullámú frekvenciához tartozó rezonáns mágneses tér nagysága ~ 300 mT. A mérésekhez a nanocső mintákat nagy tisztaságú ón-oxiddal (SnO_2) kevertük össze. Ez az anyag nem ad ESR jelet, viszont elválasztja egymástól a nanocső *bucky-paper* minta darabkáit, és így elősegíti, hogy a nagyfrekvenciájú elektromágneses tér a mintába bejusson. A mintákat nagy tisztaságú 20 mbar nyomású hélium gáz alatt zártuk le kvarc csövekbe.

A magmágneses rezonancia (NMR) méréseket a ^{13}C izotóppal dúsított belső nanocsöveket tartalmazó kétfalú nanocsöveken végeztük 7.5 T mágneses és ~ 80 MHz-es rádiófrekvenciás tér mellett. A mintákat – hasonlóan az ESR módszerben alkalmazott technikához – kvarccsőben zártuk le hélium alatt. Az NMR mérésekben – az alkalmazott kisebb frekvenciájú elektromágneses sugárzás miatt – a sugárzás mintába behatolása sokkal kisebb probléma, így nem szükséges a mintát összekeverni oxiddal. Az NMR spektrumokat a konvencionális *spin-echo* módszerrel vettük fel, a *spin-echo* Fourier transzformáltjából határozva meg az NMR jel alakját. A spin-rács relaxációs időt úgy határoztuk meg, hogy a Zeeman állapotok egyensúlyi populáció különbségét eltüntettük egy telítési pulzussal, majd mértük az NMR jel nagyságát annak függvényében, hogy a telítési pulzus és a *spin-echo*-t kiváltó mérő pulzusok egymástól mekkora távolságra vannak. Az NMR jel nagyságát a *spin-echo* Fourier transzformáltjának integrálásával kaptuk meg.

4. fejezet

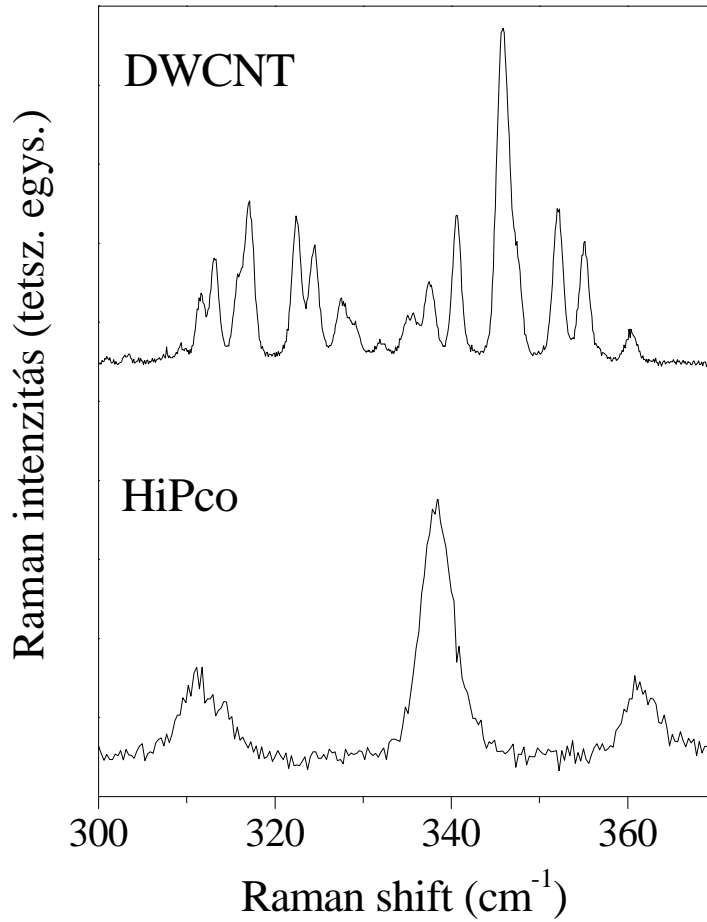
Új eredmények a szén nanocsövek Raman spektroszkópiájában

Ebben a fejezetben ismertetjük részletesen a 3-7. tézispontokhoz tartozó eredményeket. A belső nanocsövek Raman spektroszkópiáját részletesen tárgyaljuk, szó lesz az ún. Raman térképről [85], amelynek vizsgálatával a külső-belső nanocső kölcsönhatást [86], a belső nanocsövek fononjainak [87], és optikai gerjesztések kvázi-részecskéinek élettartamát vizsgálhatjuk [88]. Szó lesz a kétfalú nanocsövek újfajta előállítási módszereiről, amellyel a belső nanocsövet kontrollált átmérővel [89] és szén izotóp tartalommal hozhatjuk létre [45].

4.1. Elektronikus és rezgési tulajdonságok a kétfalú nanocső modell-rendszeren vizsgálva

4.1.1. Egyfalú szén nanocsövek fonon élettartama

A kétfalú nanocsövekben a belső nanocsövek rezgési és elektronikus tulajdonságait energiafüggő Raman mérésekkel vizsgáltuk. A 2. fejezetben ismertetett módon a rezonáns Raman erősítés (*resonance Raman enhancement*) jelensége miatt a Raman spektrumok intenzitása a lézer energia és az optikai átmenetek viszonyára igen érzékeny. Egy adott lézer gerjesztési energiáján történt Raman méréssel csak a nanocsövek egy részének választ figyeljük meg, amelyek optikai átmenetei ~ 150 meV-nál jobban nem térnek el a lézer energiájától. A legfontosabb Raman méréseket a nanocsövek sok rezgési módusa közül az ún. sugárirányú lélegző móduval végezzük el (RBM: *Radial Breathing Mode*). Ennek a módusnak a sajátossága, hogy ν_{RBM} rezgési energiájára, azaz a mért Raman *shift*-re, fennáll, hogy $\nu_{\text{RBM}} \approx C_1/d$ [70], ahol d a nanocső átmérőjét jelöli és $C_1 \approx 235 \text{ cm}^{-1}$. A vizsgált belső nanocsövek átmérői a 0.55-0.85 nm tartományba esnek, ezért a vizsgált Raman *shift* tartomány 260-420 cm^{-1} . A továbbiakban bemutatandó, belső nanocsövek-



4.1. ábra. Kétfalú nanocsövek (DWCNT) belső nanocsöveinek és az egyfalú nanocsövek (HiPco minta) RBM Raman spektrumának összehasonlítása 594 nm-es lézer gerjesztés mellett.

re vonatkozó eredményeket egyfalú nanocsöveken végzett saját és irodalmi mérésekkel hasonlítjuk össze. Az összehasonlításhoz ideális két kereskedelmileg elérhető egyfalú nanocső minta az ún. HiPco (*HiPco: High-pressure carbon monoxide*, Carbon Nanotechnologies Inc., Houston, USA) és CoMoCat (*CoMoCat: Cobalt-Molybdenum Catalysator*, South-West Nanotechnologies Inc., Norman, USA) minták. Ezekre az egyfalú nanocsövekre az átlagos nanocső átmérő $d_{\text{mean,HiPco}} = 1.0$ nm ill. $d_{\text{mean,CoMoCat}} = 0.7$ nm, ami igen közeli a vizsgálandó belső nanocsövek átmérő eloszlásához.

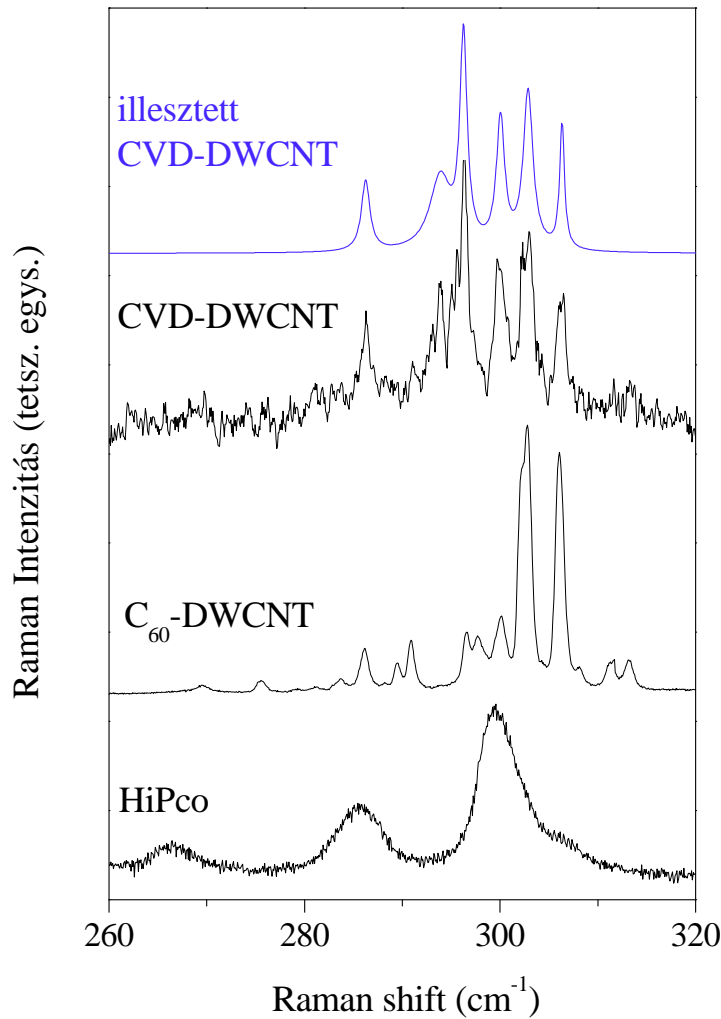
A 4.1. ábrán mutatunk egy reprezentatív összehasonlítást a kétfalú nanocsövek belső nanocsöveinek és az egyfalú nanocsövek RBM Raman spektrumaira. Az összehasonlításból két fontos megállapítást tehetünk: i) a belső nanocsövek spektrumán sokkal több rezgési módust figyelünk meg, mint az egyfalú nanocsöveken; ii) a belső nanocsövek RBM rezgéseinek vonalszélessége körülbelül egy nagyságrenddel kisebb, mint az egyfalú nanocsövekben. Az első megfigyelésre adódó magyarázat szerint a több rezgési módust a külső-belső nanocsövek kölcsönhatása okozza. Pusztán geometriai megfontolások alapján, a 2.15. ábrán is mutatott megengedett átmérőjű nanocsövek leszámolásából tudjuk, hogy körülbelül kétszer annyi különböző kiralitású külső nanocső van, mint belső az ál-

talunk vizsgált átmérő tartományban. Emiatt lehetséges, hogy egy adott belső nanocső több különböző átmérőjű külső csőben is jelen van. A külső és belső nanocsövek kölcsönhatása miatt ez azt okozza, hogy az azonos kiralitású, de különböző külső nanocsőben lévő belső nanocsövek RBM vonalai felhasadnak. Ezt részletesebben is vizsgáljuk később.

A keskeny belső nanocső RBM-ekre, azaz a hozzájuk tartozó rezgések hosszú élettartamára Pfeiffer és tsai. eredetileg azt javasolták [48], hogy a belső nanocsövek hibamentessége okozza, ami a külső „gazda” nanocsőben való növekedés eredménye. Ez azért tűnt ésszerű magyarázatnak, mert a külső nanocsövek, illetve általában az egyfalú nanocsövek RBM vonalainak félérték-szélessége mindig nagyobb, mint 5 cm^{-1} amit okozhat a katalizátorból való kémiai növesztés, míg a belső nanocsövek a külső nanocsőben mint "tiszta kémiai reaktorban" növekednek. Itt megmutatjuk, hogy a belső nanocsövek RBM vonalainak relatív keskenységét nem a hibátlanságuk okozza, hanem az egyfalú nanocsövektől eltérő környezetük [87].

A 4.2. ábrán hasonlítjuk össze kémiai úton, CVD módszerrel (*Chemical Vapor Deposition*) növesztett (CVD-DWCNT) és az itt vizsgált C_{60} -ból „gazda” nanocsőben növesztett (C_{60} -DWCNT) kétfalú nanocsövek belső nanocsöveinek RBM spektrumát. Az ábrán mutatunk egy illesztett görbét is a CVD-DWCNT mintára, amiből meghatároztuk e minta belső nanocsöveinek RBM vonalainak a szélességét. Ahogyan ez az ábrán is látható, a CVD-DWCNT mintában és a C_{60} -DWCNT mintában is hasonlóan keskenyek ezek a vonalak, átlagosan 0.8 cm^{-1} a vonalszélesség, ami mintegy tizede a HiPco egyfalú nanocső mintában talált vonalak szélességének. Ez azt jelenti, hogy a belső nanocsövek RBM vonalai mindig keskenyek, az előállítási módszertől függetlenül és sokkal kisebbek, mint az azonos kiralitású egyfalú nanocsövek RBM vonalai. Ennek magyarázatára a kétfajta minta (egy és kétfalú nanocső minták) különböző morfológiáját javasoljuk: az egyfalú nanocső mintában egy adott kis átmérőjű nanocsövet véletlenszerű átmérőjű elsősomszédok vesznek körbe, ezért a nanocső-nanocső kölcsönhatás következtében az egyfalú nanocsövek RBM vonalai inhomogéen kiszélesednek. Ezzel szemben a kétfalú nanocső mintában minden belső cső csak néhány jól definiált kiralitású külső nanocsőben található meg, tehát az elsősomszéd jól meghatározott. A vizsgált spektrális tartományban ezen külső-belső nanocsőpárok spektruma egymástól jól elkülönül, ezért találunk keskeny RBM vonalakat a belső nanocsövekre.

Ezek a megállapítások egyben azt is jelentik, hogy a belső nanocsövek rezgéseinek saját- (*intrinsic*) vonalszélessége nem feltétlenül kisebb, mint az egyfalú nanocsövek saját-vonalszélessége. Az egyfalú nanocsövekre azonban a jelentős inhomogén vonalkiszélesedés miatt ezt nem tudjuk megmérni. Így a fonon élettartamokról, ami a rezgések saját-vonalszélességének inverze, annyit állíthatunk, hogy a belső nanocsövekre ez kisebb vagy egyenlő mint az egyfalú nanocsövekre. A következő részben látni fogjuk, hogy hasonló állításokat tudunk megfogalmazni az optikai gerjesztések élettartamára is a kétfajta mintában. A kérdés pontos eldöntése időfelbontott rezgési spektroszkópiát

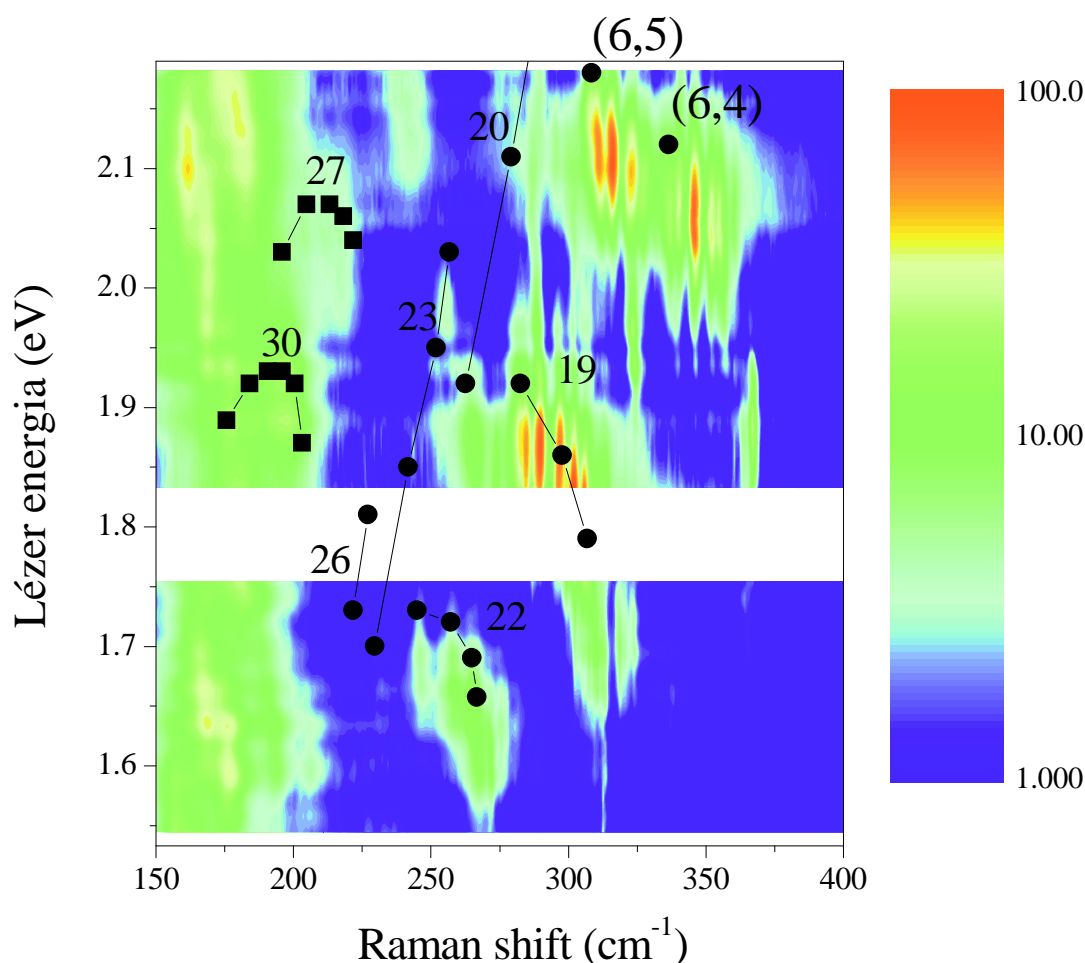


4.2. ábra. CVD módszerrel (CVD-DWCNT) és C_{60} -ból növesztett (C_{60} -DWCNT) kétfalú nanocsövek belső nanocsöveinek RBM spektruma 676 nm-es lézer gerjesztés mellett. Összehasonlításként mutatjuk a HiPco egyfalú nanocső spektrumát is. A CVD-DWCNT mintához tartozó illesztett spektrumot is mutatjuk folytonos vonallal.

igényelne.

4.1.2. Gerjesztési energiafüggő Raman mérések kétfalú nanocsöveken: a Raman térkép

A belső nanocsövek RBM vonalainak előzőekben említett felhasadásának részleteit energiafüggő Raman mérésekből érthetjük meg. A 2. fejezetben említett módon, az RBM Raman módus lézer energiafüggő méréséből az ún. Raman térképet (*Raman map*) lehet meghatározni. Egy ilyen Raman térképet mutatunk a 2.12. ábrán. A Raman térképen a Raman intenzitásban csúcsokat figyelhetünk meg mind a lézer gerjesztési energia, mind a Raman *shift* értékei mellett, melyeket egyértelmű egyfalú nanocső kiralításokhoz lehet rendelni [58]. A kétfalú nanocsövek Raman térképét a 4.3. ábrán mutatjuk [85]. A



4.3. ábra. Lézer energia függő Raman térkép kétfalú nanocsövekre. Körök és négyzetek jelölik az egyfalú nanocsövekben talált E_{22}^s ill. E_{11}^m optikai átmeneteket Fantini és tsai. [72] és Telg és tsai. [73] után. A $2n + m = \text{állandó}$ értékeket megadjuk a szaggatott vonalakkal összekötött nanocső "kiralitás-családokra". A (6,5) és (6,4) kiralitású nanocsövekhez tartozó csúcsokat külön is megadjuk. A hiányzó területekhez nem volt elérhető lézer energia. A Raman intenzitást logaritmikus színskálával mutatjuk tetszőleges egységekben.

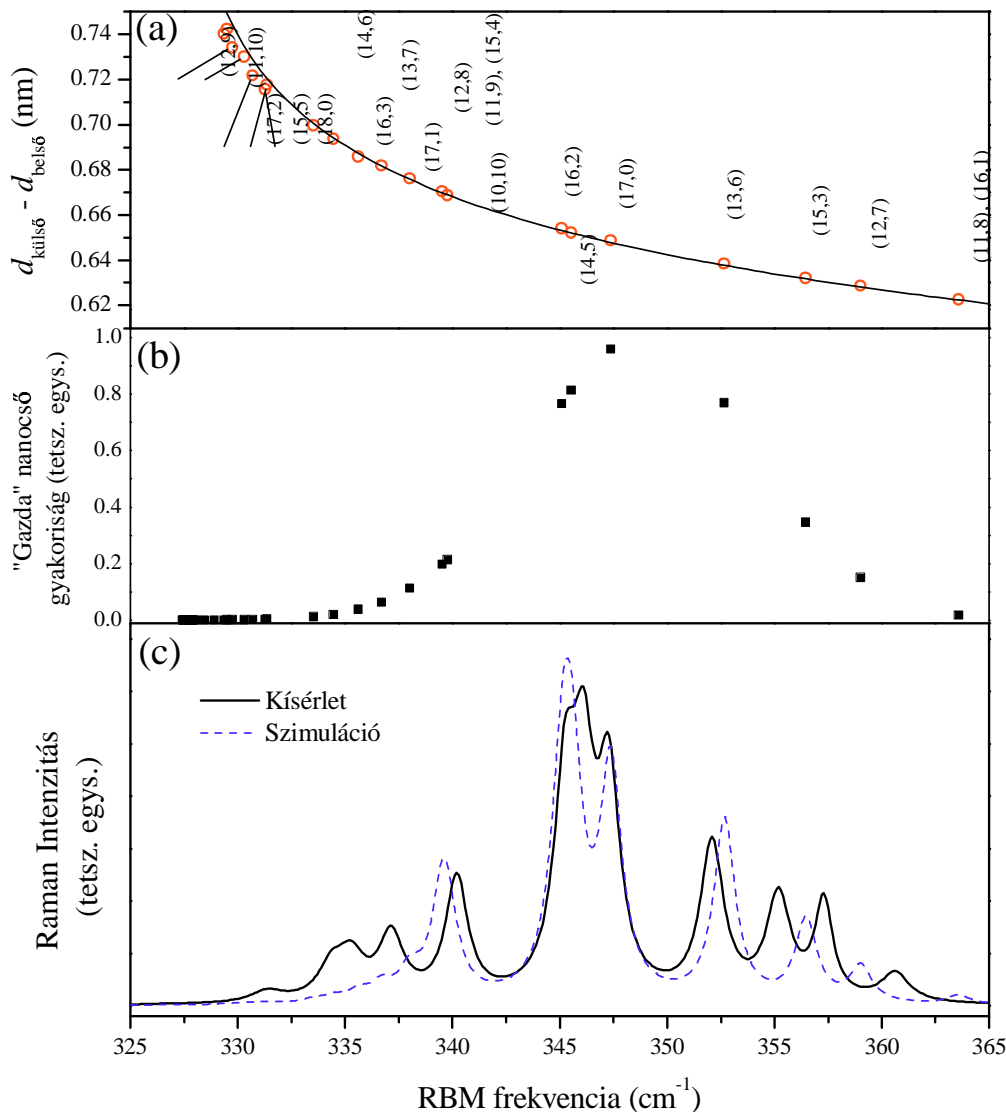
Raman térkép a különböző gerjesztési energiával felvett egyedi Raman spektrumokból elkészíthető. Ehhez szükséges a különböző spektrumok Raman intenzitásainak normalizálása ismert energiafüggésű Raman intenzitás referenciával. Mi erre a célra mikrokristályos szilícium 520 cm^{-1} -es vonalát használtuk.

Az ábrán feltüntettük a HiPco egyfalú nanocső mintán végzett mérésekben talált csúcsok helyzetét, melyek az ábrán is megadott $2n + m = \text{konst.}$ "kiralitás-család"-okhoz tartoznak. A (6,5) és (6,4) kiralitásokat külön is feltüntettük. Hasonlóan a 2.12. ábrán bemutatott Raman térképhez, a belső nanocsövek Raman térképén is jól definiált csúcsokat figyelhetünk meg. A belső nanocsövek és egyfalú nanocsövek Raman térképének összehasonlításából a következő három megállapítást tehetjük. Először is a belső nanocsövekre több csúcsot (komponenst) figyelhetünk meg, mint az egyfalúakra hasonló RBM Raman *shift* és optikai átmenet értékek mellett. Másod- és harmadsorban pe-

dig a belső nanocső komponensek úgy helyezkednek el, hogy a komponensek Raman *shift*-jei az egyfalú nanocsövek Raman *shift* értékeihez képest nagyobbak, illetve az optikai átmeneti energiák pedig mintegy 30 meV-tal kisebbek. Az első megfigyelésre adódó magyarázatot fent röviden tárgyaltuk: a belső csövek több különböző átmérőjű külső nanocsőben is nőhetnek. Ennek modellezését V. N. Popov végezte el a kísérleti adataink felhasználásával [85]. A kapott eredmény szerint a külső-belső nanocső kölcsönhatás miatt a belső nanocsövek RBM vonalai akár 30 cm^{-1} -mal is eltolódhatnak az egyfalú nanocsövek RBM vonalaihoz képest. Ez az effektus különösen szembetűnő a kisebb átmérőjű nanocsövekre, mint pl. a (6,5) vagy (6,4) belső nanocsövek. Ilyen nanocsövekre a megengedett kiralításokhoz tartozó átmérők aránylag távol vannak egymástól, ezért nagyszámú, hasonló átmérőjű külső nanocsőben nőhetnek. Ez kombinálva a kis átmérőjű nanocsövek aránylag nagy Raman *shift*-jével azt eredményezi, hogy nagyszámú, jól felbontott komponensét figyelhetjük meg a belső nanocsövek RBM vonalainak.

A 4.4c. ábrán mutatjuk a (6,4) kiralítású belső nanocső RBM spektrumának mért (folytonos) és szimulált (szaggatott) vonalalakját. A külső és belső nanocsövek közti kölcsönhatásra vonatkozó számolások alapján mintegy 15 olyan külső nanocső kiralítás van, amelyben nőhet ez a belső nanocső. Ezek átmérőit is mutatjuk a 4.4a. ábrán. Adott külső nanocsőben a növekedés valószínűségét Gauss függvényekkel közelítettük (ld. 4.4b. ábra), amelynek várható értéke és szórása a legjobb illeszkedés alapján lett meghatározva. A jó egyezés a mért és számított vonalalakok között igazolja a modell legfontosabb feltevését, hogy a belső nanocsövek geometriailag megengedett kiralítású RBM vonalai a külső-belső nanocső kölcsönhatás miatt hasadnak fel. A 4.4. ábra azt is mutatja, hogy minél nagyobb a külső nanocső átmérője, annál kisebb az RBM vonal perturbációja, ami összhangban van a fenti második megállapításunkkal, azaz ilyen belső nanocsövek esetén visszakapjuk az egyfalú nanocsövek Raman *shift*-jét.

A harmadik megfigyelésre, azaz a kisebb optikai átmeneti energiára adódó magyarázat szintén a külső-belső nanocsövek kölcsönhatásán alapul. Ismeretes, hogy az optikai átmeneti energiák érzékenyek a nanocső környezetére. Fantini és tsai. azt találták [72], hogy az egyfalú nanocső mintában az optikai átmeneti energiák 40 meV-tal kisebb energiák felé tolódnak el, amennyiben az izolált nanocsöveket a nanocső kötegekben más nanocsövek vesznek körül. Ezek szerint a belső nanocsövekre kapott mintegy 30 meV-os vöröseltolódás azt jelenti, hogy a külső nanocső hasonlóan hat a belső csőre, mint az egyfalú nanocső mintában a szomszédok, azonban a kölcsönhatás még erősebb. Annak részletei azonban nem tisztázottak, hogy az optikai energia nanocső-nanocső kölcsönhatás okozta megváltozását a két nanocső közti töltésátvitel hozza-e létre, vagy pl. az atomi pályák hibridizációjának is szerepe van-e [90].

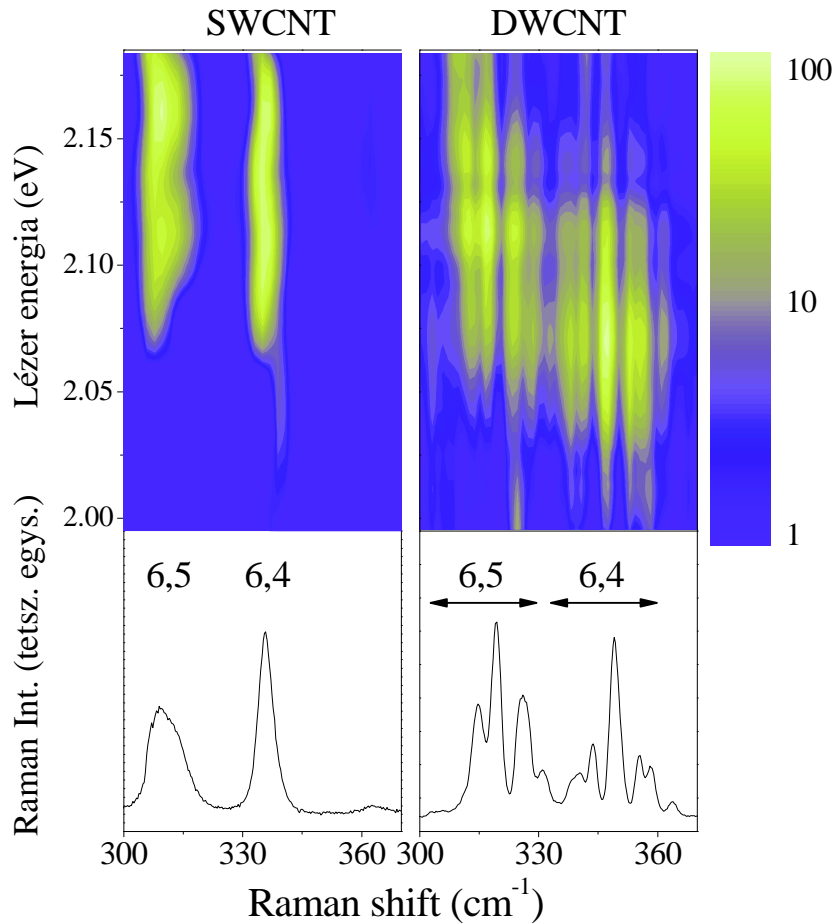


4.4. ábra. Külső és belső nanocsövek átmérője közti különbség a lehetséges külső csövek átmérője szerint a (6,4) belső nanocsőre a kiralitás megadása mellett (a). A modellben használt külső csövek gyakorisága (b). Mért és számított RBM vonalak (c).

4.1.3. Egyfalú nanocsövek optikai gerjesztéseinek élettartama

Ahogy azt a 2. fejezetben ismertettük, az optikai gerjesztések élettartama, τ a Raman elméletben szereplő csillapítási paraméter, Γ reciprokaként áll elő. Itt azt mutatjuk be, hogyan tudjuk a kétfalú nanocsövekben Γ értékét meghatározni. Megmutatjuk, hogy Γ hőmérséklet-függéséből és ezen adatok egyfalú nanocsöveken végzett hasonló mérésekkel való összehasonlításából karakterisztikus különbségeket állapíthatunk meg a kétfajta minta között [88]. Ehhez a továbbiakban a Raman térképek hőmérséklet-függését tárgyaljuk.

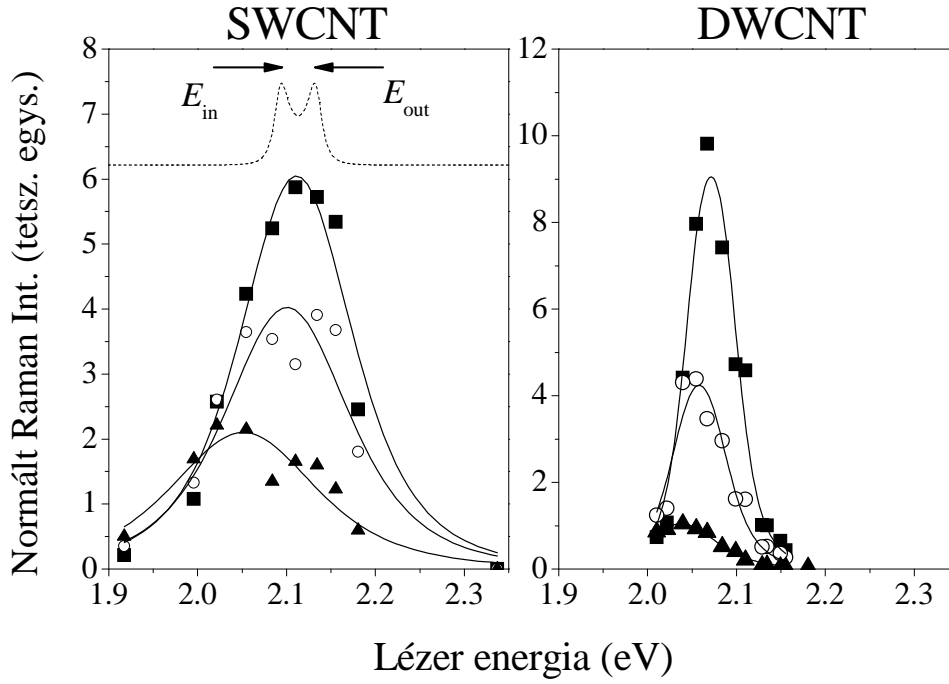
A 4.5. ábrán mutatjuk a Raman térképnek a (6,5) és (6,4) kiralításokhoz tartozó részét a kétfalú nanocsövek belső nanocsöveire és egyfalú nanocsövekre. Ez utóbbi a



4.5. ábra. A Raman térkép (6,5) és (6,4) nanocső kiralításokhoz tartozó részlete egyfalú- (CoMoCat minta) és belső nanocsövekre. Az alsó részben a 2.1 eV-os lézer gerjesztéshez tartozó Raman spektrumot mutatjuk.

CoMoCat minta volt, melynek átmérőeloszlása a leghasonlóbb a belső nanocsövekéhez. Mutatunk egy egyedi Raman spektrumot is, amelyhez hasonlókból készíthető el a mutatott Raman térkép. Vizsgálatainkban ilyen Raman térképeket vettünk fel a 80-600 K-es hőmérséklet tartományban. Minden egyes egyedi Raman spektrumon azonosítottuk a felhasadt, és ezért spektroszkópiailag elkülönülő RBM komponenseket a belső nanocsövekre, illetve egy-egy rezgési csúcsot tételeztünk fel az egyfalú nanocső mintára. Ezen rezgési komponensek intenzitásait illesztésből határoztuk meg, majd az így kapott adatsorozatot a gerjesztési energia függvényében ábrázolhatjuk. Ilyen, lézer energiafüggő adatsorozatot mutatunk a 4.6. ábrán a (6,4) kiralítású nanocsőre a kétfajta mintában. Az egyfalú mintában ez a módus 337 cm⁻¹-nél van, míg a belső nanocsövek módusai közül a legintenzívebb 347 cm⁻¹-es módust választottuk ki.

Az adatokat a rezonáns Raman elmélet keretében értékelhetjük ki [83, 91]:



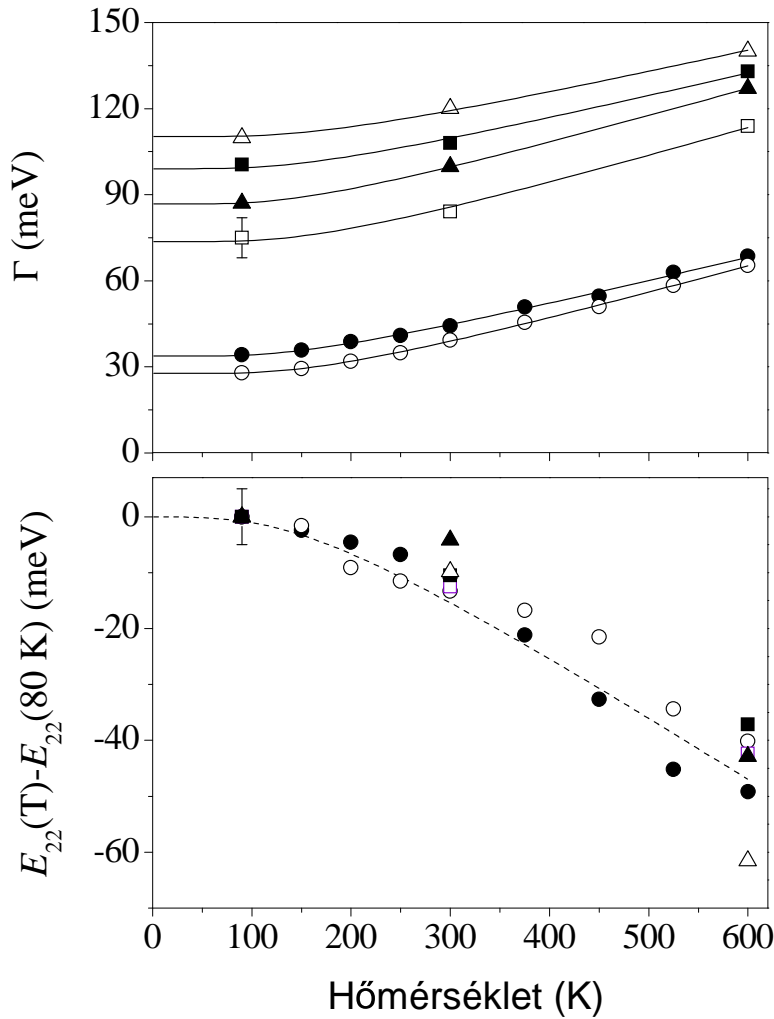
4.6. ábra. Raman rezonancia görbe a (6,4) kiralitású nanocsőre egyfalú- és belső nanocső esetén, ■: 80 K, ○: 300 K, ▲: 600 K hőmérsékleteken. Folytonos görbék mutatják a szövegben tárgyalt rezonáns Raman elmélet illesztését a szövegben tárgyalt paraméterekkel. Szaggatott vonallal mutatjuk a rezonáns Raman elmélet szimulációját $\Gamma = 10$ meV-tal. Nyilakkal mutatjuk a be- és kimenő rezonanciákhoz tartozó maximumokat.

$$I(E_1) \propto M_{\text{eff}}^4 \left| \frac{(E_{\text{lézer}} - E_{\text{fonon}})^2 (n_{\text{BE}}(E_{\text{fonon}}) + 1)}{(E_{\text{lézer}} - E_{\text{ii}} - i\Gamma)(E_{\text{lézer}} - E_{\text{fonon}} - E_{\text{ii}} - i\Gamma)} \right|^2 \quad (4.1)$$

Itt $I(E_{\text{lézer}})$ jelöli a Raman intenzitást adott $E_{\text{lézer}}$ lézer energia mellett, M_{eff} jelöli az effektív elektron-fonon csatolási tagot, mely esetünkben csak egy szorzófaktor. A 4.1. képletben feltettük, hogy a nanocsövek elektronikus állapotsűrűsége az optikai átmenet-hez tartozó energiák közelében Dirac függvényvel közelíthető. E_{fonon} a vizsgált rezgési módus energiája és E_{ii} az optikai átmenet energiája, amely a mi esetünkben az E_{22} optikai átmenet-hez tartozik.

$$n_{\text{BE}}(E_{\text{fonon}}) = \frac{1}{e^{E_{\text{fonon}}/k_{\text{B}}T} - 1} \quad (4.2)$$

a Bose-Einstein függvény, ami a kezdő és végső rezgési állapot betöltése közti különbséget írja le. Ezt a tagot általában nem szokták figyelembe venni, itt a hőmérséklet-függés vizsgálata indokolja ezt. Az $n_{\text{BE}}(E_{\text{fonon}}) + 1$ tag körülbelül kettes faktort változik 80 és 600 K között. A fonon energia, E_{fonon} megváltozása elhanyagolható, mivel ez $\sim 1\%$ a vizsgált hőmérséklet tartományban [92]. A 4.1. képlet nevezőjében az első tag írja le a bejövő, a második a kimenő rezonanciát. Elvben mindkét rezonanciához egy-egy maxi-



4.7. ábra. A csillapítási paraméter, Γ , és a relatív optikai átmeneti energia $E_{22}(T) - E_{22}(80\text{ K})$ hőmérséklet-függése a (6,5) (teli szimbólumok) és (6,4) (üres szimbólumok) belső- ill. egyfalú nanocsövekre. Δ : CoMoCat, \square : HiPco, \circ : DWCNT. Folytonos görbék mutatják $\Gamma(T)$ értékeit a szövegben megadott módon számítva. Szaggatott vonal mutatja az optikai átmeneti energiák középértékének változását. Tipikus hiba nagyságát mutatjuk mindkét adatsorra.

mum tartozik, azonban ezt "elkeni" a Γ csillapítási paraméter, ezért a kísérleti adatokban legtöbbször nem látszik a rezonáns Raman görbe dupla csúcsa, csak igen kis Γ értékek esetén. Ez egyben azt is jelenti, hogy a rezonancia görbe szélessége közvetlenül nem adja meg Γ értékét, mivel ez a fonon energiájától is függ. Egy ezt szemléltető szimulációt mutatunk a 4.6. ábrán szaggatott vonallal, nyilakkal jelölve a bejövő és kimenő rezonanciák helyeit.

A 4.6. ábrán folytonos vonallal mutatjuk a különböző hőmérsékletekhez tartozó illesztett rezonáns Raman görbéket a 4.1. egyenlet felhasználásával. Az illesztések során egyszerre illesztettünk minden hőmérsékleti adatot úgy, hogy csak E_{ii} és Γ hőmérséklet-függését engedjük meg. Látható, hogy bár aránylag kevés az illesztett paraméter, mégis igen jó illesztéseket kapunk. Szemben az irodalmi, hasonló mérések adatait a különböző

4.1. táblázat. *Fonon energia, E_{fonon} , és a csillapítási paraméter illesztéséhez használt paraméterek a két egyfalú nanocső mintában és a belső nanocsövekre. Irodalmi adatot is mutatunk jól diszpergált HiPco egyfalú nanocsövekre (HiPco SDS) szobahőmérsékleten a Fantini és tsai. után [72].*

	E_{fonon} (meV)		Γ_0 (meV)		Γ_1 (meV)	
	(6, 5)	(6, 4)	(6, 5)	(6, 4)	(6, 5)	(6, 4)
CoMoCat	38.4	41.8	87	110	40	45
HiPco	38.4	41.8	99	74	38	52
HiPco SDS [72]	38.4	41.8	35	35	–	–
DWCNT	39.3	43.0	34	27	39	50

hőmérsékleteken külön-külön paraméterekkel illesztett eredményekkel [93], a mi módszerünk sokkal megbízhatóbb eredményeket szolgáltat. A 4.7. ábrán mutatjuk a optikai átmeneti energia hőmérséklet-függését a 80 K-es értékhez képest, $E_{22}(T) - E_{22}(80 \text{ K})$, és a csillapítási paramétert, $\Gamma(T)$ -t két egyfalú mintára és a belső nanocsövekre. Az optikai átmeneti energia hőmérséklet-függése mindhárom mintára azonosnak adódott, azaz mintegy ~ 50 meV-os nagyságú vörös-eltolódást találunk. Ez összhangban van egyfalú nanocsöveken történt mérésekkel, ahol ugyanakkora vörös-eltolódást figyeltek meg [93]. A megfigyelésünk azt bizonyítja, hogy a nanocső környezetétől független mechanizmus felelős a vörös-eltolódásért. Ez összhangban van a vörös-eltolódásra adott elméleti magyarázattal, miszerint magas hőmérsékleteken a megnövelt fonon-populáció miatt csökken az optikai tiltott sáv szélessége az elektron-fonon csatoláson keresztül. Ez a mechanizmus értelemszerűen érzéketlen a nanocső környezetére.

Az egyfalú- és a belső nanocsövekre kapott $\Gamma(T)$ mérésekből két következtetést vonhatunk le. Először is, az alacsony hőmérsékleten kapott maradék Γ értéke jelentősen kisebb a belső nanocsövekre mint az egyfalúakra. Másodsorban, a hőmérsékletfüggő járulék hasonló nagyságú a kétfajta mintában. A $\Gamma(T)$ adatokat azzal a feltevéssel értékeltük ki, hogy a hőmérséklet-független maradék Γ_0 taghoz járul hozzá egy hőmérsékletfüggő, a fonon populáció nagyságával arányos tag Γ_1 arányossági tényezővel. Ez a modell feltételezi, hogy az optikai gerjesztések élettartamának csökkenéséhez a domináns járulék az elektron-fonon kölcsönhatás. Így a következő fenomenológikus leíráshoz juthatunk:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_1 n_{\text{BE}}(E_{\text{fonon}}) \quad (4.3)$$

Itt feltételeztük még, hogy az elektron-fonon csatolásban releváns fonon-energia éppen a vizsgált rezgés energiájával egyezik meg. E modell keretein belül, a 4.3. képlettel készült illesztések eredményeit mutatjuk folytonos vonallal a 4.7. ábrán, és az illesztésben kapott paramétereket a 4.1. táblázatban. A modell egyszerűsége ellenére látható, hogy jól írja

le a Γ paraméter hőmérsékletfüggését. A Γ_1 tag közel azonos a belső- és az egyfalú nanocsővekre ami – hasonlóan mint az optikai átmenet hőmérsékletfüggése – arra utal, hogy ebben a nanocső környezetének nincs szerepe.

Ezzel szemben a maradék Γ_0 tag nagyon különböző a belső- és az egyfalú nanocsővekre: mégpedig a belső nanocsővekre ~ 3 -szor kisebb. Fontos megállapítás, hogy az SDS (*Sodium dodecyl sulfate*) felületi feszültség csökkentő anyagban izolált egyfalú nanocsővekre hasonlóan kis Γ_0 adódott mint a belső nanocsővek esetén. Azonban fontos itt emlékeztetni arra, hogy a kétfalú nanocső minta is nanocső kötegeket tartalmaz a két egyfalú nanocső mintához hasonlóan. Ez azt mutatja, hogy a Γ_0 paraméter esetén a környezetnek fontos szerepe van. Magyarozatunk szerint, egyfalú nanocsővek esetén a nanocső kötegekben elhelyezkedő egyfalú nanocsővek optikai átmeneteit a szomszédos nanocsővek eltolják, ami az optikai átmeneti energia inhomogén kiszélesedéséhez vezet. Ez az effektus nincs jelen az SDS-ben diszpergált nanocsővek esetén, hiszen ott nincsenek nanocső szomszédok és minden nanocsövet az SDS molekulái vesznek körbe [57]. Belső nanocsővek esetén, a Raman spektrumokon vizsgált módusokra a külső nanocső kiralitása mindig jól meghatározott, ezért még ha van is a külső-belső nanocső kölcsönhatásából származó perturbáció a belső nanocső optikai átmenetére ez jól definiált, ezért nem találunk inhomogén kiszélesedést.

A Γ paraméter hőmérsékletfüggésének és az azt okozó mechanizmusok megértésének nagy gyakorlati jelentősége van, mivel ez szabja meg, hogyan lehet nanocsőveket optoelektronikai alkalmazásokban felhasználni. A konkrét gyakorlati tanulság az, hogy a belső nanocsővek előnyösebb tulajdonságokkal rendelkeznek, mint hasonló geometriában, azaz nanocső kötegekben, elhelyezkedő egyfalú társaik.

A kétfalú nanocsővek belső nanocsőveinek rezgési és optikai gerjesztéseiről összefoglalásul a következőket mondhatjuk: a rezgési spektrumok –ezen belül is az RBM Raman módusok – felhasadnak, mivel a belső nanocsővek néhány jól definiált külső nanocsőben növekedhetnek. A rezgési vonalak szélessége sokkal kisebb, mint hasonló átmérőjű egyfalú nanocsővekre amit azzal magyarázhatunk, hogy utóbbi minták esetében a nanocsővek elsőszomszédjai teljesen véletlenszerűek, ami a nanocső-nanocső kölcsönhatás miatt a rezgési spektrum inhomogén felhasadásához vezet. Ezzel szemben a belső nanocsővek elsőszomszédja jól definiált és a legtöbb külső-belső nanocső-pár spektruma felhasadt, így ezekre az inhomogén kiszélesedés nincs jelen. Hasonlóan, a nanocső-nanocső kölcsönhatás inhomogéne kiszélesíti az optikai gerjesztések vonalszélességét egyfalú nanocsővek esetén amennyiben nanocső-kötegekben elhelyezkedő egyfalú nanocsőveket vizsgálunk. Ez az effektus nincs jelen, amennyiben az egyfalú nanocsőveknek ugyanolyan a környezete. Hasonlóan a fenti érveléshez, a belső nanocsőveknél nincs inhomogén kiszélesedés az optikai átmenetnek, ezért azt sokkal keskenyebbnek találjuk.

SWCNT minta	Forrás	d_{mean} (nm)	σ (nm)	módszer
R	Rice	1.35	0.09	LA
L	Lab	1.39	0.09	LA
N2	NCL	1.40	0.10	AD
N1	NCL	1.45	0.10	AD

4.2. táblázat. *Belső nanocső növesztés átmérő-kontrollálásához használt minták paramétereit: megnevezés; minták forrásai (Rice: Tubes@Rice, Houston, USA, Lab: laboratóriumi minta, H. Kataura-tól, JAIST, Japán, NCL: Nanocarblab, Moscow, Russia); nanocső-átmérők eloszlásának középértéke d_{mean} ; az eloszlás szórása σ ; és a gyártási módszer LA: lézeres leválasztás (laser ablation), AD: ívkisülés (arc-discharge).*

4.2. Belső nanocsövek kontrollált előállítása

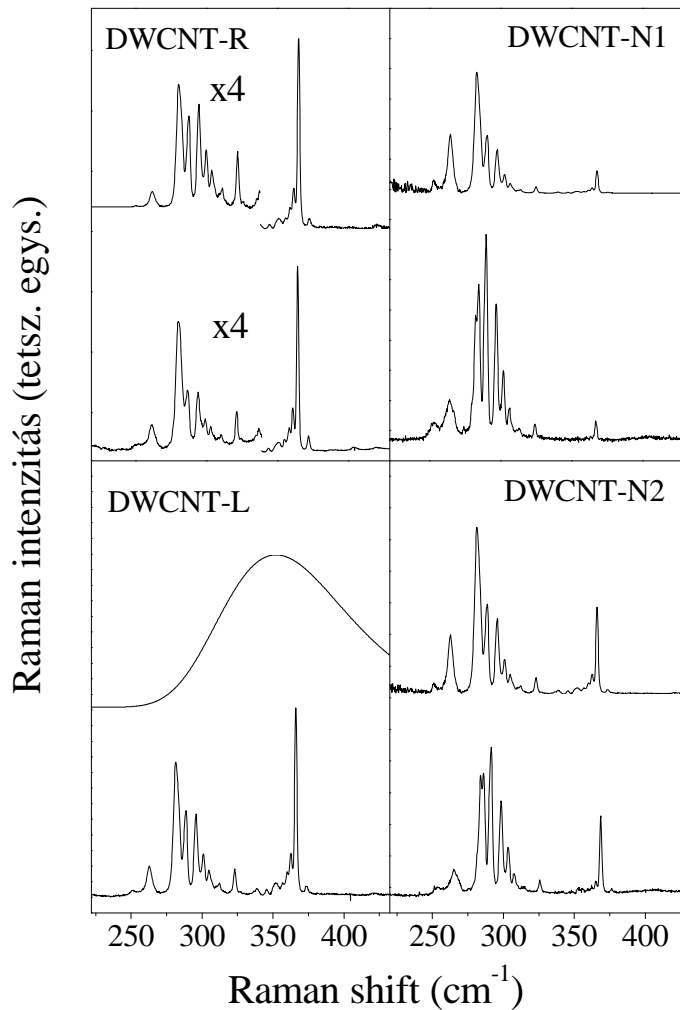
4.2.1. Belső nanocsövek átmérő-kontrollja kétfalú nanocsövekben

Átmérő-kontroll a kiinduló egyfalú nanocső átmérőjének megválasztásával

Amikor belső nanocsöveket növesztünk nanocsövekbe töltött fullerénekből, felvetődik a kérdés, hogy a kialakuló belső csövek mennyire követik a „gazda” külső csövek átmérő-eloszlását. Ennek vizsgálatára négy különböző átmérő eloszlású egyfalú nanocső mintát töltöttünk meg fullerénekkal, majd ezekből hoztunk létre kétfalú, DWCNT nanocsöveket a 3. fejezetben ismertetett módon [89]. A továbbiakban ezekre a mintákra, DWCNT-R, L, N1, és N2 néven hivatkozunk. A kiindulási egyfalú nanocsövek átmérő eloszlásának paramétereit és gyártási körülményeit a 4.2.1. táblázat foglalja össze.

A 3. fejezetben ismertetett módon előállított belső nanocsövek esetén az RBM Raman módus vizsgálatával a különböző átmérőjű belső csövek gyakoriságát vizsgálhatjuk, hiszen ezen belső csövek rezgési módusai a Raman frekvencia szerint jól elkülönülnek az RBM ismertetett $\nu_{\text{RBM}} \propto 1/d$ tulajdonsága miatt (itt d a cső átmérőt jelöli). A spektrumokról az egyes nanocsövek gyakorisága nem határozható meg közvetlenül, mivel a rezonáns Raman viselkedés miatt az egyes csövekhez tartozó RBM jel nagysága erősen függ attól, hogy a használt lézer energia mekkora a nanocső optikai átmenetének energiájához képest. Ez a rezonáns Raman kísérleteknek már tárgyalt fotoszelektív tulajdonsága.

A 4.8. ábrán mutatjuk a négy mintán kapott eredményt 647 nm-es lézer gerjesztés mellett $T = 90$ K-en mérve. Két fontos megállapítást tehetünk. Először is a részletes analízis megmutatta, hogy mindegyik mintára a kapott belső nanocső RBM jeleinek Raman *shift*-je azonos a kísérleti, 0.5 cm^{-1} pontosság mellett. Másodsorban azt figyel-



4.8. ábra. Belső nanocsövek RBM jele olyan kétfalú nanocső mintában, ahol a kiindulási egyfalú csövek átmérő-eloszlása különböző, 90 K és $\lambda = 647$ nm lézer gerjesztés mellett. A DWCNT-R, N1 és N2 mintáknál az alsó görbe a mért spektrum, a felső a szövegben ismertetett módon számított spektrum. Folytonos vonallal feltüntettük a DWCNT-L minta átmérő eloszlásának burkolóját a Raman shift függvényében. A görbe aszimmetrikus a Raman shift $1/d$ függése miatt.

hetjük meg, hogy az egyes spektrum vonalak intenzitása, azaz a vonalhoz hozzátartozó belső nanocső gyakorisága erősen mintafüggő. Ez pontosan megfelel a várakozásnak amennyiben feltételezzük, hogy a belső nanocsövek átmérő-eloszlása követi a „gazda” külső nanocsövek átmérő-eloszlását. E két megfigyelés egyéb lézer gerjesztések mellett kapott eredményekre nézve is reprezentatív, azaz ugyanezeket a megállapításokat tehetjük más lézer gerjesztéseket vizsgálva. A belső csövek átmérő eloszlásának pontosabb vizsgálatát nehezíti a nanocsövek Raman módusainak erős fotoszelektív tulajdonsága, a bevezetőben ismertetett rezonáns Raman viselkedés miatt.

Elvben egy nanocső minta átmérő eloszlását úgy határozhatjuk meg, hogy sok lézerrel a bevezetőben ismertetett részletes Raman térképet készítjük el. Ezzel a fotoszelekcióról számot adhatunk, azonban ismerni kell még a különböző kiralitású nanocsövek

Raman intenzitásait, az ún. Raman-tenzort is. Erre nézve elméleti számítások lehetnek irányadóak [94]. Azonban ismereteink szerint még senki sem végezte el sikerrel a Raman spektrumok alapján nanocsövek átmérő-eloszlásának pontos meghatározást. Ezen állításunk annak ellenére igaz, hogy a Raman módszer széles körben elterjedt a nanocsövek átmérő-eloszlásának meghatározására Kuzmany és tsai. munkája után [83]. A módszer azonban komoly közelítésekkel él, mint a Raman-tenzor átmérő és kiralitás függésének elhanyagolása.

Itt nem törekszünk a belső nanocsövek pontos átmérő eloszlásának meghatározására, hanem megelégszünk az átmérő-eloszlások egymáshoz képesti konzisztenciájának megmutatásával. Ehhez elégséges egyetlen lézer energiával történt méréseket kiértékelni úgy, hogy az egyik mintában megfigyelt belső nanocső RBM spektrumát vesszük kiindulásnak, és a külső csövek ismert átmérő eloszlásaiból visszszámoljuk a többi mintában várt kísérleti spektrumot. Ehhez még tudni kell a külső és belső nanocsövek átmérői közti különbséget, amit Abe és tsai. röntgen diffrakciós vizsgálatai nyomán 0.72 nm-nek veszünk [82]. Kiindulási spektrumnak az SWCNT-L nanocső minta belső nanocsöveinek RBM spektrumát vettük, a spektrumot a ν Raman *shift* $f_L(\nu)$ -vel jelölve az X jelű minta Raman spektruma a következőképpen kapható meg:

$$f_X(\nu) = f_L(\nu) * \frac{G(d(\nu), d_{\text{mean},X} - 0.72, \sigma_X)}{G(d(\nu), d_{\text{mean},L} - 0.72, \sigma_L)} \quad (4.4)$$

ahol $X=L, N_1$, vagy N_2 , illetve $G(d(\nu), d_{\text{mean},X}\sigma_X)$ jelöli a d átmérőjű belső csövek gyakoriságát az X jelű mintában, amihez $d_{\text{mean},X}$ és σ_X a megfelelő átlagos átmérő és az eloszlás szórása. A d átmérőjű nanocsövek gyakorisága az irodalomban elfogadott módon legjobban Gauss eloszlással közelíthető [83]:

$$G(d, d_{\text{mean},X-0.72}, \sigma_X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(d - (d_{\text{mean},X} - 0.72))^2}{2\sigma_X^2}\right) \quad (4.5)$$

A Raman *shift* és nanocső átmérő közti megfeleltetést a $\nu = C_1/d + C_2$ képletből számítottuk ki [70], $C_1 = 234 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ és $C_2 = 13 \text{ cm}^{-1}$ irodalomból vett értékekkel [95].

A 4.8. ábrán mutatjuk a kísérleti spektrumok (alsó görbék) mellett az 4.4 képlettel a DWCNT-L mintában kapott belső nanocsövek Raman spektrumából számított spektrumokat (felső görbék). Látható, hogy jó egyezés van a számított és mért spektrumok között mindhárom minta esetén. Ebből azt állapíthatjuk meg, hogy a belső nanocsövek átmérő-eloszlása követi a külső nanocsöveket tehát lehetőség van a belső nanocsöveket kontrollált átmérővel növeszteni. Az egyezés egyben igazolja azt az irodalmi adatot is [82], hogy a belső nanocsövek átmérői nominálisan 0.72 nm-rel kisebbek a külsőkénél.

Átmérő-kontroll a kiindulási egyfalú nanocsövön lévő lyukak bezárásával illetve kinyitásával

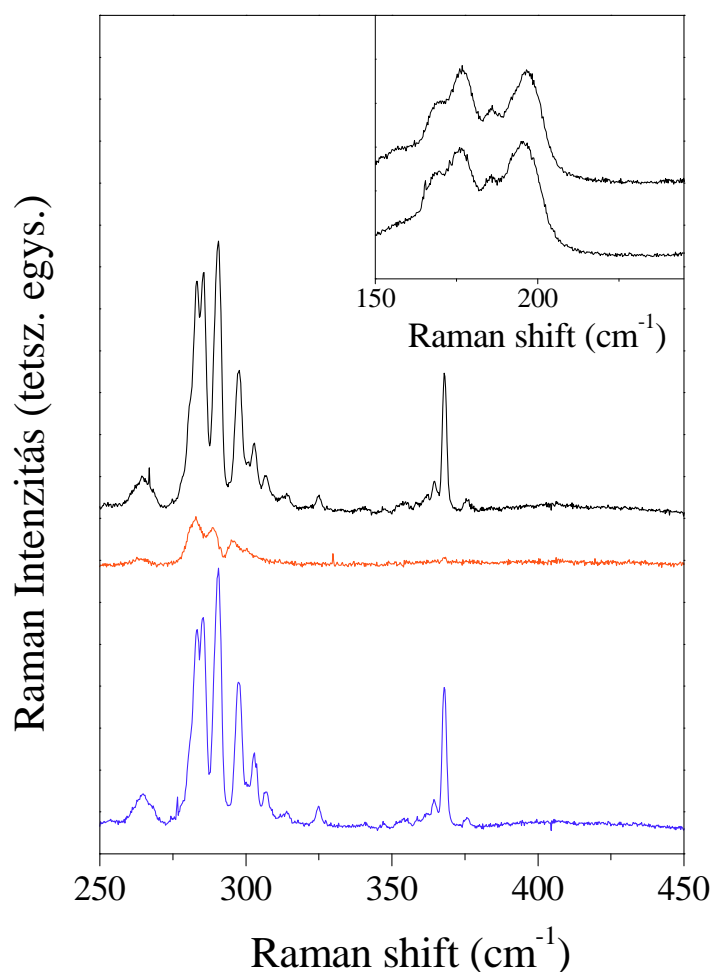
A belső nanocsövek fullerénekből történő növesztéséhez szükséges, hogy a „gazda” egyfalú nanocsövek fullerénekkal jelentősen töltve legyenek. A fullerének a nanocsövek oldalfalain ill. végein lévő lyukakon jutnak be a nanocsövek belsejébe. Ez a tény motíválta, hogy megvizsgáljuk, a lyukakat be lehet-e zárni így kontrollálni a kialakuló belső nanocsövek mennyiségét vagy átmérő-eloszlását.

Ismert volt Kataura és tsai. munkája alapján [33], hogy a fullerénekkal való töltéshez jól kinyitott nanocsövekre van szükség, amit legegyszerűbben levegőn történő hevítéssel lehet elérni. Hasonlóan ismert volt, hogy dinamikus vákuumban történő hevítés hatására a lyukak bezáródnak, mivel a lyukaknál az energetikailag kedvezőtlen szén atomon lógó kötések (*dangling bonds*) egymással kötést hoznak létre. Kataura és tsai. megállapították, hogy fél órás hevítés levegőn 500 °C-on a nanocsöveket megfelelően kinyitja, és 1 órás hőkezelés 1000 °C-on dinamikus vákuumban pedig minden lyukat bezár.

Mi ezt a két folyamatot vizsgáltuk meg szisztematikusan a betöltött fullerénekből kialakuló belső nanocsövek RBM Raman módusainak vizsgálatával [96]. Ez a fajta vizsgálat többlet információt is tartalmaz a korábbi vizsgálatokhoz képest, mivel a lyukak keltését és bezárását a nanocsövek átmérőjének függvényében is megadja. Ez azért lehetséges, mert e módszerrel a keletkező belső nanocsövek mennyiségét az átmérő függvényében is meg tudjuk adni, míg Kataura és tsai. csak a betölthető fullerének mennyiségét tudták meghatározni, arra érzéketlenül, hogy milyen átmérőjű „gazda” nanocsőben vannak.

A 4.9. ábrán mutatjuk az eredményt különböző kezelések esetén. Mindhárom mutatott spektrumban közös, hogy a kiinduló –eredetileg nyitott – nanocsöveket utolsó két lépésként C₆₀-nal töltöttük meg és 1270 °C-on hőkezelve kétfalú nanocsővé alakítottuk át. Az egyébként kezeletlen kétfalú nanocső mintához képest (alsó spektrum a 4.9. ábrán) az 1000 °C-on 2 órát vákuumban hőkezelt nanocső mintában nagyon kevés belső nanocsövet találunk (középső spektrum a 4.9. ábrán). Ez azt mutatja, hogy a minta C₆₀-nal nem volt megtölthető, tehát a „gazda” nanocsöveken lévő lyukak nagy része valóban bezáródott. A levegőn és 500 °C fél óráig hőkezelt mintán azt találjuk (felső spektrum a 4.9. ábrán), hogy nagymennyiségű belső nanocsövet tartalmaz ami arra utal, hogy ez a hőkezelés a várakozásnak megfelelően a „gazda” nanocsöveken lévő lyukakat újra kinyitotta. A külső nanocsövek RBM spektruma ezen hőkezelések során nem változik (ábrabetét a 4.9. ábrán) ami arra utal, hogy a lyukak száma és ezen hőkezelések a „gazda” nanocsövek minőségét illetve mennyiségét nem befolyásolja számottevően.

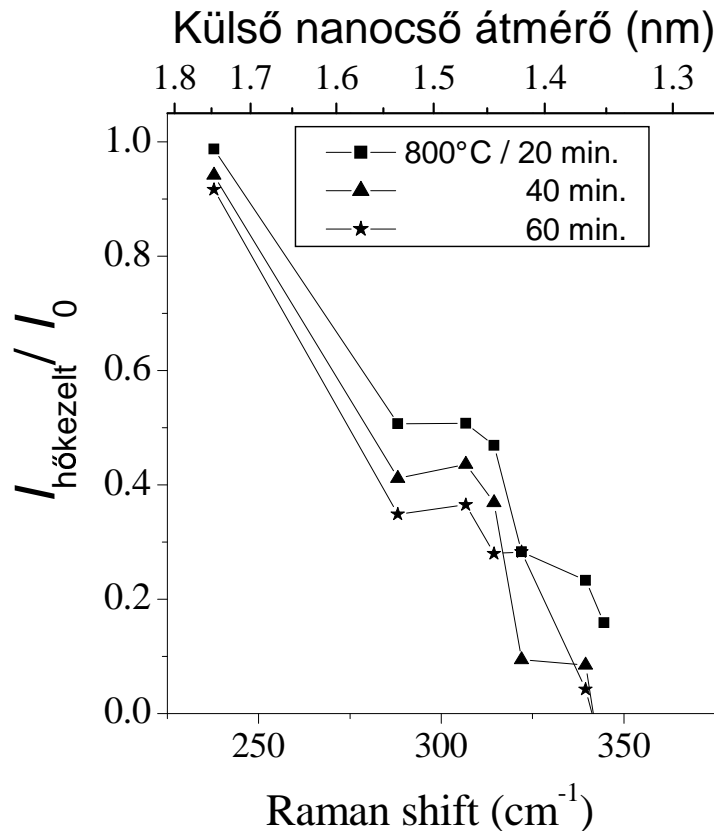
A „gazda” nanocsöveket lezáró hőkezelés hatását megvizsgáltuk az idő függvényében alacsonyabb hőkezelési hőmérsékleteken, az eredményt a 4.10. ábrán mutatjuk. Azt találjuk, hogy 800 °C-os hőmérsékleten végezve a hőkezelést a nagyobb átmérőjű belső



4.9. ábra. Belső nanocsövek RBM spektruma speciális kezelések után $\lambda = 647$ nm lézer gerjesztés és 90 K hőmérséklet mellett. Mindhárom mintát az utolsó két lépésben C_{60} -nal töltöttük meg és $1270^\circ C$ -on hőkezelve kétfalú nanocsövévé átalakítottuk. Alsó: nincs egyéb kezelés; középső: „gazda” nanocsövek bezárva $1000^\circ C$ -os 2 órás vákuumbeli hőkezeléssel; felső: bezárt „gazda” nanocsövek újra kinyitva $500^\circ C$ fél óráig levegőn hőkezelve. Jobb felső sarokban mutatjuk a „gazda” nanocsövek RBM spektrumát bezárás és újra kinyitás után.

nanocsövek száma nagyobb mint a kisebb átmérőjűeké és ez az arány a hőkezelési idő növelésével sem változik jelentősen. Ez azt jelenti, hogy a nagyobb átmérőjű belső nanocsövekhez tartozó „gazda” nanocsöveken lévő lyukak nehezebben záródnak be. Ennek oka valószínűleg az, hogy a kisebb átmérőjű „gazda” nanocsöveken a lyukak környezetében lévő lógó szén kötések egymáshoz közelebb vannak, ezért hamarabb alkotnak kötést. Azonban erre még nincs ennél pontosabb elméleti magyarázat.

Az itt vázolt eredmények azonban azt mutatják, hogy vákuumbeli hőkezeléssel átmérő szelektíven lehet a „gazda” nanocsöveken lévő lyukakat bezárni, ami lehetőséget ad a belső nanocsövek átmérő kontrollált előállítására [96].

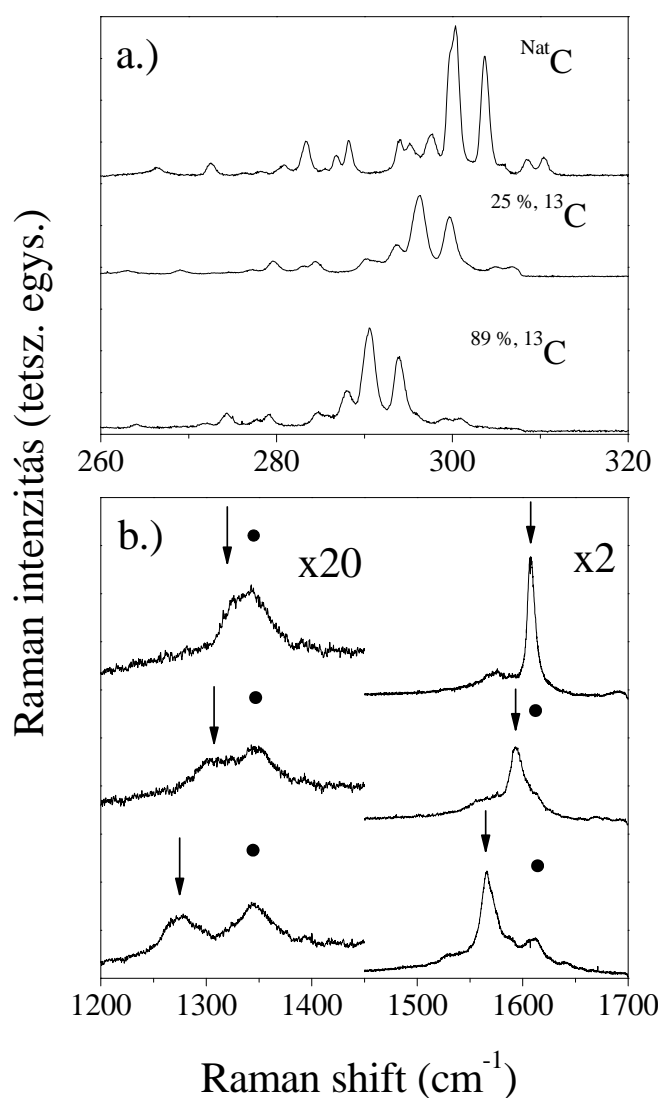


4.10. ábra. Belső nanocsövek relatív intenzitása, $I_{\text{hőkezelt}}/I_0$ a hőkezeletlen mintához képest az ábrán mutatott hőkezelések után. A spektrumokat a külső nanocsövek rezgési módusaihoz normáltuk. A felső tengely a belső nanocsövekhez tartozó külső nanocsövek átmérőjét mutatja.

4.2.2. Izotóppal nyomjelzett belső nanocsövek előállítása

A belső nanocsövek növesztési módszere felveti annak a lehetőségét, hogy ne csak természetes szénből álló fulleréneket használjunk kiinduló anyagként, hanem ^{13}C szén-izotóppal dúsított szenet tartalmazó fulleréneket. Amint itt bemutatjuk, ezt az ötletet felhasználva egyedülálló tulajdonságú nanocsövekhez juthatunk, ahol csak a belső nanocső van izotóppal dúsítva, míg a külső továbbra is csak természetes szenet tartalmaz [45]. Az ilyen nanocsöveket heteronukleáris kétfalú nanocsöveknek neveztük el. A 2. fejezetben részletesen is tárgyaljuk, hogy ezek a nanocsövek kiválóan alkalmasak NMR mérésekre, mivel ilyen mintákban specifikusan a belső nanocsövek NMR jelét vizsgálhatjuk, hiszen csak ez tartalmazza magas koncentrációban az NMR aktív ^{13}C atommagot [46]. Megmutatjuk azt is, hogy a heteronukleáris kétfalú nanocsövek Raman spektrumait vizsgálva a belső és külső nanocsövek rezgési spektruma is jobban megérthető. Ezenkívül a belső csövek növekedési mechanizmusára is következtetni tudunk [97].

A 4.11. ábrán mutatjuk a Raman RBM módust a belső nanocsövek spektrális tartományára (4.11a. ábra) és a nagyobb energiájú D és G módusokra (4.11b. ábra) természetes és ^{13}C izotóppal dúsított belső nanocsöveket tartalmazó heteronukleáris kétfalú



4.11. ábra. Belső nanocső Raman spektruma természetes (^{Nat}C) és ^{13}C -mal dúsított heteronukleáris kétfalú nanocsőben 676 nm lézer gerjesztés mellett 90 K-en. RBM jel a), nagyobb energiájú D és G (b) módusok. Nyíl és kör jelzi a az eltolódó, illetve el nem tolódó módusokat, amelyeket a belső illetve külső csövek megfelelő módusaival azonosítottunk.

nanocső minta esetén. Ehhez kétfajta, 25 és 89 %-os dúsítású fullerént használtunk. Ezek az értékek a gyártó által megadott nominális dúsítás értékek, és ezeket a saját vizsgálatainkban kicsit pontosítottuk, amit később tárgyalunk. A belső csövek izotóp dúsítottságának legszembetűnőbb következménye a belső nanocsövek RBM jeleinek növekvő ^{13}C tartalommal kisebb Raman *shift*-ek felé történő elmozdulása. Ez pontosan megfelel a várakozásnak, hiszen a nehezebb izotópokhoz kisebb rezgési energia tartozik. Emellett egy másik megfigyelésünk az RBM jelek kiszélesedése a ^{13}C izotóppal dúsított mintákban. Ezt a véletlenszerű ^{12}C - ^{13}C izotóp eloszlás magyarázza, amire a későbbiekben visszatérünk.

Az RBM jelének sajátosága az erős átmérőfüggés, emiatt a külső és belső RBM jelek egymástól jól elkülönülnek bemutatattuk. Nem ez azonban a helyzet egyéb Raman

módusokra, mint például a Raman D és G módusra. Ezen módusok a külső és belső nanocsövekre kétfalú nanocső mintában erősen átfednek és nem volt ismert, hogy melyik komponens ered a belső és melyik a külső nanocsövekből. A 4.11b. ábrán látható, hogy a D és G módusoknál is találunk olyan komponenst, amely a ^{13}C izotóp dúsításkor kisebb Raman *shift*-ek felé tolódik el (nyíllal jelezve), és van olyan komponens (illetve komponensek a G módus esetén) amely nem tolódik el (körrel jelezve). A ^{13}C izotóppal történő dúsítás hatására eltolódó komponenst a belső nanocsövek D és G módusaival, míg a nem eltolódó komponenst a külső nanocsövek D és G módusaival azonosíthatjuk. Látható tehát, hogy a ^{13}C izotóppal történő dúsítás a kétfalú nanocsövek rezgési spektrumának azonosítását is lehetővé teszi.

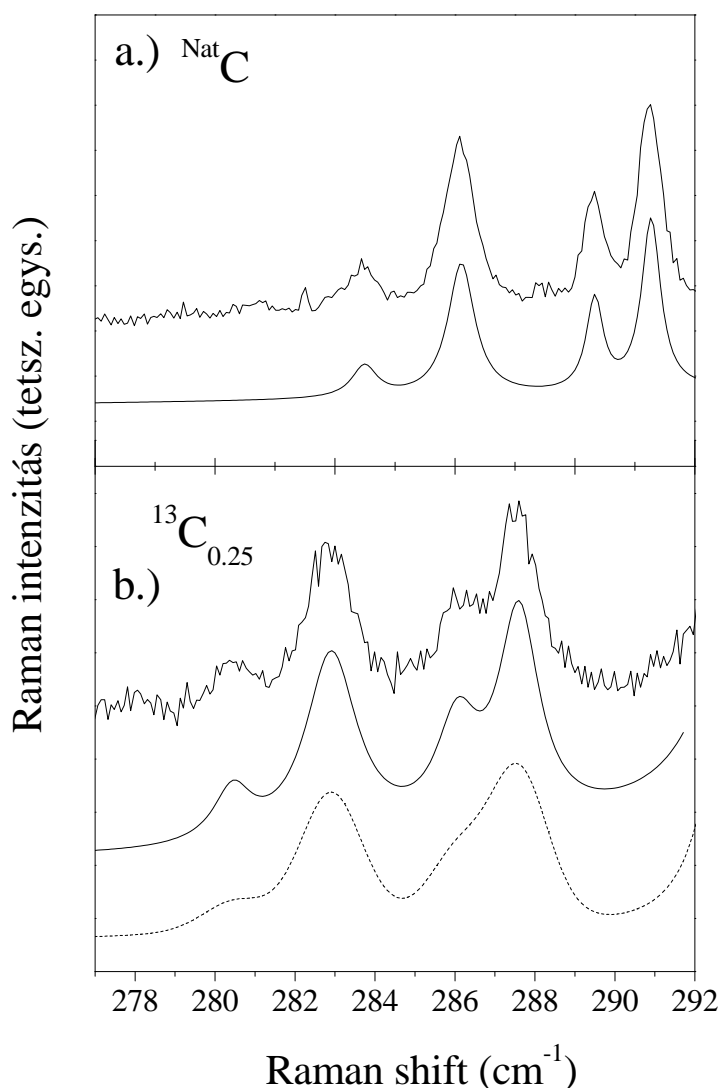
A Raman módusok *shift*-jeinek megváltozásából az izotóp dúsítási fokok kísérletileg is meghatározhatók. A $(\nu_0 - \nu)/\nu_0$ relatív Raman *shift*-re 0.0109(3) illetve 0.0322(3) értékeket kaptunk a 25 illetve 89 %-os ^{13}C dúsított belső nanocsövekre az összes megfigyelt módusra történt átlagolásból. Itt ν_0 jelöli a természetes szenet és ν az izotóppal dúsított szenet tartalmazó mintákban a megfelelő módusok Raman *shift*-jeit. A legegyszerűbb kontinuum modellben, amikor a belső nanocsöveket folytonos falú, csak az izotópok tömegétől függő csövekkel helyettesítjük, az izotóppal dúsítás miatti eltolódásra

$$\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0} = 1 - \sqrt{\frac{12 + c_0}{12 + c}} \quad (4.6)$$

adódik, ahol $c_0 = 0.011$ jelöli a természetes szénben és c a mintákban meghatározandó ^{13}C koncentrációt. A 4.6 képlet felhasználásával és a fenti relatív Raman *shift* értékekből $c = 0.277(7)$ és $c = 0.824(8)$ adódik a 25 illetve 89 %-os ^{13}C dúsított belső nanocsövekre. Látható, hogy a kísérletileg meghatározott belső nanocső izotóp dúsítási koncentráció kismértékben eltér a fullerének gyártója által megadott értékektől.

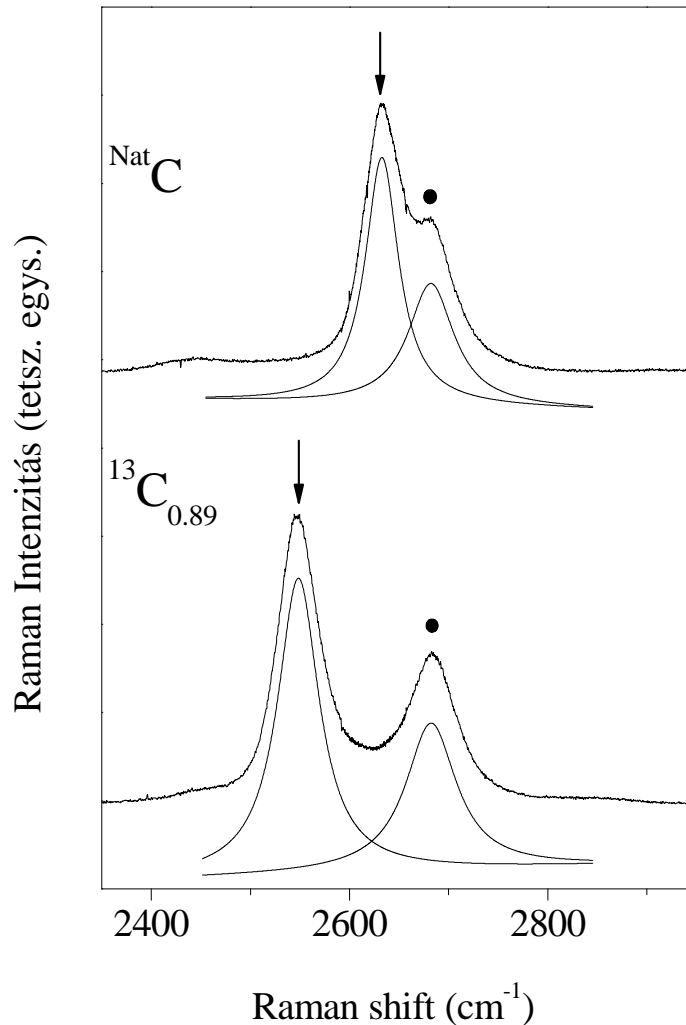
A kontinuum közelítés jogosságát Kürti Jenő és Zólyomi Viktor vizsgálta meg *ab-initio* számolásokkal az (5,5) belső nanocső RBM jelére [45]. Számításukban az erőállandó vagy Hessian mátrixot sűrűségfüggő (DFT) módszerrel határozták meg az (5,5) nanocső elemi cellájára periodikus határfeltételeket feltételezve. Ezt felhasználva nagyszámú, véletlenszerűen generált ^{12}C - ^{13}C izotóp eloszlással meghatározták a rezgési energiákat a dinamikus mátrix sajátértékeként. Azt találták, hogy az így kapott RBM frekvenciák, azaz Raman *shift*-ek eloszlása jól közelíthető egy Gauss eloszlással, amelynek várható értéke megadja az RBM frekvenciát és ennek eloszlását a ^{13}C izotóp dúsított mintában. Az így kapott relatív Raman *shift* értékek 1 %-os hibán belül megegyeztek a kontinuum modellben kapott értékekkel.

A véletlenszerű ^{12}C - ^{13}C izotóp eloszlás hatására kialakuló inhomogén vonalkiszéledést kísérletileg is megfigyelhetjük a 4.11. ábrán a ^{13}C -mal dúsított mintákban. A 4.12. ábrán mutatjuk ugyanezt az effektust néhány igen keskeny RBM Raman vonalra amelyekre a kvantitatív kiértékelés is lehetséges volt. A csak természetes szenet tartal-



4.12. ábra. *Inhomogén vonal-kiszélesedés hatása heteronukleáris kétfalú nanocsövekben. Néhány RBM módus természetes szénizotópot tartalmazó (a) és ^{13}C izotóp dúsított mintában (b). Folytonos vonal jelöli a szövegben tárgyalt illesztett görbéket. A szaggatott vonal az elméletileg várt vonalalakot mutatja.*

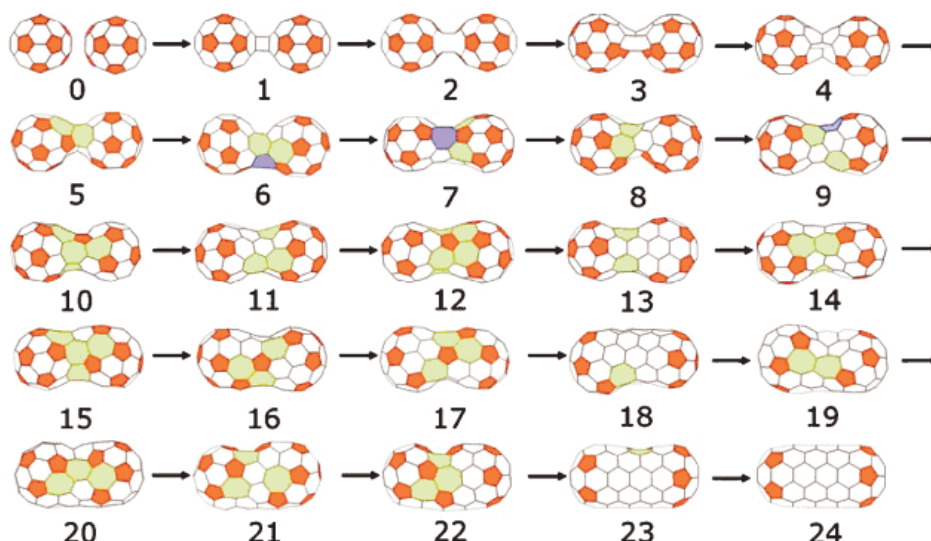
mazó mintában a keskeny RBM jelek vonalalakja Lorentz görbe, aminek szélességéből a természetes fonon vonalszélességet határozhatjuk meg, ezt mutatjuk folytonos vonallal a 4.12a. ábrán. Azt találtuk, hogy a ^{13}C -mal dúsított mintában kapott spektrumot akkor tudjuk legjobban magyarázni, ha feltesszük, hogy ezt a Lorentz komponenst egy Gauss komponens kiszélesíti, amit a két görbe konvolúciójával vehetünk figyelembe. A 4.12b. ábrán mutatjuk az így kapott legjobb illesztett vonalalakot folytonos vonallal, $\Delta\nu/(\nu_0 - \nu) = 0.15$ értékkel, ahol $\Delta\nu$ jelöli a Gauss komponens szélességét. A fentiekben ismertetett *ab-initio* számolásokban 30 %-os ^{13}C dúsítást feltételezve $\Delta\nu/(\nu_0 - \nu) = 0.19$ adódott ami jó egyezésben van a kísérleti értékkel. Ez azt mutatja, hogy a megfigyelt kiszélesedést valóban az inhomogén izotóp eloszlás okozza amiről elméletileg kielégítően lehet számot adni. Később foglalkozunk még az inhomogén kiszélesedés hatásával,



4.13. ábra. A nagyenergiájú G' Raman módus kétfalú nanocsövekben 515 nm-es lézer gerjesztés mellett szobahőmérsékleten, csak természetes szenet és izotóp dúsított belső nanocsövet tartalmazó mintákban. Nyíl és kör jelöli az eltolódó ill. el nem tolódó komponenseket. Folytonos vonallal az illesztett Lorentz görbéket mutatjuk a különböző komponensekre.

ezért itt megemlítjük, hogy a ¹³C dúsítástól függő inhomogén kiszélesedés $0 < c < 0.5$ -re monoton növekszik, $0.5 < c < 1$ -re monoton csökken, és $c = 0.5$ -re szimmetrikus dúsításokra azonos értékeket vesz fel.

Felmerült, hogy a belső nanocső növesztésekor nem történik-e szén kicserélődés a két fal között. Ez azzal járna, hogy a külső nanocsőbe is beépülne ¹³C amit a külső nanocső rezgési spektrumából egyértelműen azonosíthatnánk. A 4.13. ábrán mutatjuk a nagyenergiájú G' Raman módust [37] kétfalú nanocsövekben természetes szén és ¹³C izotóp dúsított belső nanocsövekkel. A G' módus vizsgálata több szempontból is előnyös. Először is a nagy rezgési energia miatt, nagy pontossággal lehet az izotóp tartalmat meghatározni. Másodszor, a módus energiája kismértékben ugyan, de függ a nanocső átmérőjétől, ezért a belső és külső nanocsövek jele elkülöníthető [98], amint az a 4.13. ábrán is látható. Harmadszor, mind a külső, mind a belső nanocsövek G' módusa jól

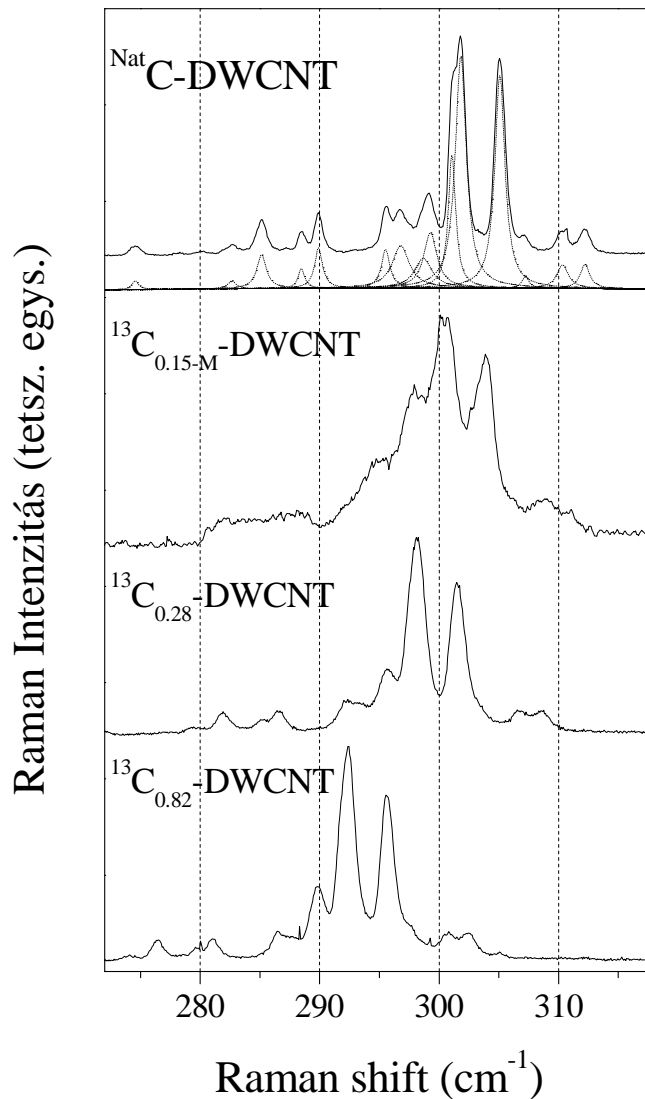


4.14. ábra. Belső nanocsövek előanyaga, a C_{120} képződése C_{60} dimerekből Stone-Wales transzformációs lépéseken keresztül Tománek és tsai. után [81]. A nem hatszöges egységeket kiemelve mutatjuk.

leírható egyetlen Lorentz görbével, ami a Raman *shift* pontos meghatározását teszi lehetővé. A 4.13. ábrán bemutatott illesztésekből meghatározott Raman *shift*-ekből a 4.6. képlettel kiszámíthatjuk a külső nanocsövön a c ^{13}C dúsítást abban a kétfalú nanocső mintában, melyben a belső nanocső ^{13}C -mal dúsított. Azt találtuk, hogy a kísérleti 1 cm^{-1} pontosságon belül a külső nanocső jele nem tolódik el amiből 1.9 % adódik, mint felső korlát a külső nanocső ^{13}C dúsítására. Ezért megállapíthatjuk, hogy nem történik számottevő szén-szén kicserélődés a két nanocső fal között a belső cső növekedése során.

4.2.3. Belső nanocsövek keletkezési mechanizmusának vizsgálata izotóp nyomjelzéssel

A belső nanocsövek növekedésére kétfajta mechanizmust javasoltak. Az első szerint, a fullerénekből először kettős kötésű dimerek keletkeznek, majd ezekből a kötések átrendeződésével keletkeznek először nagyobb fullerének, majd újabb fullerénekkal történő reagálás után egyre hosszabb nanocső darabkák [80, 81]. Az alternatív magyarázat szerint [89] a fullerének geometriája nem játszik szerepet és a belső nanocsövek keletkezésakor a fullerének először kisebb szén klaszterekbe, pl. C_2 molekulákká esnek szét majd ezek állnak össze belső nanocsövekké. Az első lehetőség mellett szólnak azok a molekuláris dinamikai számolások [80, 81], melyek azt találták, hogy a fullerének először kettős kötésű dimereket hoznak létre, majd ebből a szén-szén kötések átrendeződésével egy csőszerű nagyobb fulleren alakul ki. Ez a mechanizmus azért lehetséges, mert a szén-szén kötések átrendeződése, az ún. Stone-Wales transzformáció [99], nagyon kis energiagáton keresztül történik melyhez a reakció magas hőmérséklete elégséges aktivációt szolgáltat.



4.15. ábra. ^{Nat}C , $^{13}C_{0.25}$, $^{13}C_{0.89}$ és a kevert fullerénekből ($^{13}C_{15-M}$) készült belső nanocsövek RBM spektruma 676 nm lézer gerjesztés és 90 K-es hőmérséklet mellett. A természetes szént tartalmazó spektrumra illesztett vonalakat is mutatjuk. A függőleges szaggatott vonalak az eltolódás megfigyelésének könnyítését szolgálják.

Ezt a mechanizmust szemlélteti a 4.14. ábra Tomának és tsai. munkájából [81]. Ezt a folyamatot azonban kísérletileg nem sikerült megfigyelni.

Mi itt közvetett bizonyítékot mutatunk be arra, hogy a belső nanocsövek a fullerének egyesülésével keletkeznek, nem pedig a szétesésükkor kialakuló szén klaszterekből [97]. Ehhez ^{13}C -mal dúsított és csak természetes szént tartalmazó fullerének keverékéből állítottuk elő a belső nanocsöveket. A 4.15. ábrán mutatjuk a belső nanocsövek RBM spektrumát négy különböző mintára. Ezek szén tartalma az ábrán van megadva. A kevert fullerénekből ($^{13}C_{15-M}$) készített belső nanocsövekre vonatkozó spektrumot is mutatjuk. Az utóbbi minta úgy készült, hogy 1:1 arányban ^{Nat}C és $^{13}C_{0.25}$ fullerén keveréket töltöttünk a nanocsőbe. Erre a mintára az RBM eltolódásából 15(1) % nominális ^{13}C dúsítás adódott. Az M (*Mixed*) jelölést megkülönböztetésül használjuk ennek

a keveréknek a jelzésére.

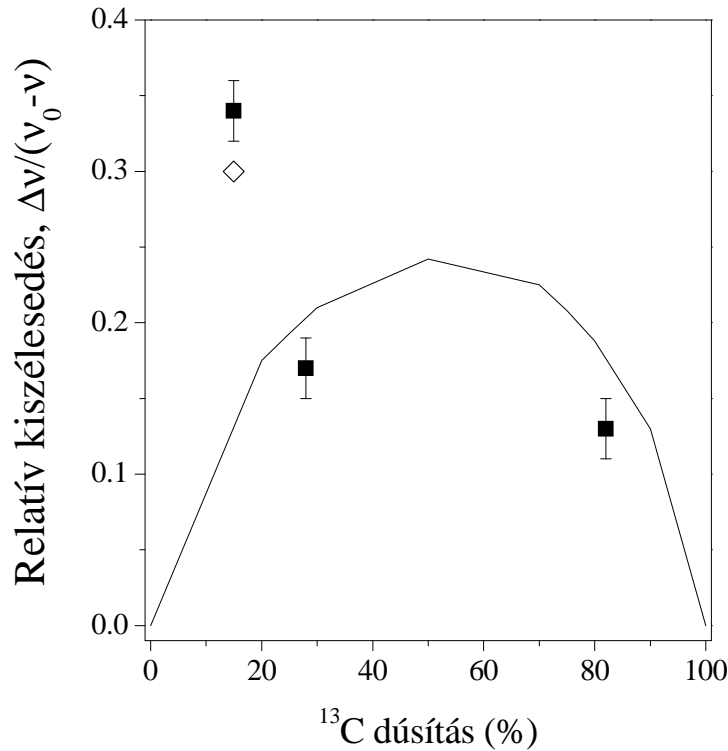
A 4.15. ábrán megfigyelhetjük a fentiekben is tárgyalt, növekvő izotóp dúsítással növekvő eltolódást a kisebb Raman *shift*-ek felé. Látható, hogy a $^{13}\text{C}_{15-M}$ dúsítású belső nanocsöveket tartalmazó minta spektruma kisebb mértékben tolódik le mint a $^{13}\text{C}_{0,25}$ fullerénekből készült belső nanocső minta spektruma. Azonban látható, hogy a kevert fullerénekből készült mintára sokkal nagyobb az inhomogén kiszélesedés hatása mint a másik két ^{13}C izotóppal dúsított mintára. Ez ellentmond annak amit az inhomogén kiszélesedés fenti tárgyalásánál elmondtuk, hiszen az alapján a 15 %-os dúsításra várnánk kisebb inhomogén kiszélesedést mint a 28 %-os mintára ¹. Ez azt jelenti, hogy a 15 %-os dúsítású, de kevert fullerénekből készült belső nanocsövekben a ^{13}C eloszlása sokkal inhomogénebb, azaz a természetes és ^{13}C izotóp dúsított fullerének szénizotópjai nem keverednek el egyenletesen, hanem a kiinduló fullerének közelében maradnak.

Ennek pontos leírására az inhomogén kiszélesedés magyarázatára használt és fent vázolt *ab-initio* számításokat Zólyomi Viktor kiterjesztette egy olyan modellre, amelyben feltételeztük, hogy a kialakult belső nanocsöveken a szén nem diffundál a „gazda” nanocső belsejében, hanem közel marad ahhoz a helyhez ahol a kiinduló fulleréne is megtalálható volt. A modellben véletlenszerűen váltogatják egymást ^{13}C -ban szegény és gazdag szakaszok úgy, hogy az átlagos ^{13}C dúsítás 15 %-nak megfelelően. Ezt a modellt a továbbiakban „klaszter-izotóp modell”-nek nevezzük, az eddigiekben is tárgyalt egyenletesen véletlenszerűen elosztott izotópokat feltételező számítást pedig „egyenletes-izotóp modell”-nek. Mindkét számításnál nagyszámú véletlenszerűen generált izotóp eloszlás átlagából adódott az inhomogén vonalkiszélesedés.

A 4.16. ábrán hasonlítjuk össze a mért és számított inhomogén kiszélesedéseket. A kísérleti adatok kiértékelésénél a fent említett módon jártunk el, azaz a vonalalakok illesztéséből meghatároztuk az izotóp dúsítatlan mintában talált vonalszélességekhez képesti kiszélesedést. Látható, hogy a 15 %-os átlagos dúsítású $^{13}\text{C}_{15-M}$ jelű mintára mintegy háromszor akkora a kiszélesedés, mint amit az egyenletes-izotóp modellben számított értékek alapján várunk. Azonban a klaszter-izotóp modellben számított értékek jól megközelítik a kísérleti értéket. Ez azt jelenti, hogy a kevert fullerénekből történő belső nanocső szintézisekor a szénatomok a klaszter-izotóp modell feltevésével összhangban helyezkednek el, azaz véletlenszerűen ^{13}C -ban szegény és gazdag szakaszok váltakoznak. Ez egyben bizonyítékot jelent a belső nanocsöveknek fullerének fúziójából történő keletkezési mechanizmusára [97].

A ^{13}C izotóp dúsítású belső nanocsövek készítésével kapcsolatos kísérleteket összefoglalva elmondhatjuk, hogy lehetőséget adnak a belső nanocsövek rezgési spektrumának analizésére és a keletkezési mechanizmusuk jobb megértésére. Emellett, az előállított heteronukleáris kétfalú nanocsövek egy egyedülálló kombinációját jelentik a szén nano-

¹A fentiekben mutattuk meg, hogy a 25 százalékosnak nevezett minta valójában 28 %-os dúsítású.



4.16. ábra. Számított és mért relatív inhomogén kiszélesedés, $\Delta\nu/(\nu_0 - \nu)$. ■: mért adatok a három mintára, ◇: klaszter-izotóp modellben számított érték. Folytonos vonallal mutatjuk az egyenletes-izotóp modellben számított értékeket.

csöveknek, ahol csak egyetlen nanocső fal van kontrolláltan izotóppal dúsítva. Ez az anyag számos egyéb tulajdonsága mellett lehetővé teszi olyan fizikai jelenségek nanocsövekben történő vizsgálatát – mint pl. a szupravezetés – amelyek érzékenyek a fonon energiák megváltozására. Emellett ebben a dolgozatban tárgyaljuk még az NMR vizsgálatokat, melyek szintén ezen anyag előállításával váltak először lehetségessé a szén nanocső rendszerekben.

5. fejezet

Mágneses rezonancia nanocsövekben

Ebben a fejezetben ismertetjük részletesen az 1-2. és a 8-11. tézispontokhoz tartozó eredményeket. A ^{13}C izotóppal dúsított belső nanocsöveken végzett NMR eredményeket [45] ismertetjük először, ezt követi az ESR eredmények ismertetése a szén nanocsövekbe töltött mágneses fulleréneken [100]. Ez utóbbihoz bemutatjuk ezen anyagok előállítását is [101, 102].

5.1. Magmágneses rezonancia ^{13}C izotóppal dúsított nanocsöveken

5.1.1. NMR mérések izotóppal dúsított nanocsöveken I.: vonalalak

A 4. fejezet 4.2.2. pontjában tárgyaltuk a ^{13}C izotóppal dúsított belső nanocsövek előállításának módját és Raman módszerrel történő karakterizálását. Ez a rendszer ideális NMR vizsgálatok elvégzésére, mivel csak a belső nanocső van az NMR aktív ^{13}C izotóppal dúsítva, ezért az NMR jel is specifikusan csak ezekből a nanocsövekből jön. Az NMR jel intenzitása arányos a detektált magok számával, így egy kísérleti kalibrációs faktor meghatározásával adott mintában a magok abszolút száma is meghatározható. A kalibrációhoz a belső nanocsövek kiinduló anyagaként szolgáló ^{13}C izotóppal dúsított fulleréneket használtunk. A gyakorlatban a mérést úgy kell kivitelezni, hogy az impulzus NMR módszer alkalmazása során az összeátlagolandó *spin-echo*-kat kiváltó pulzus-sorozatok ismétlése között elegendően sokat (több mint $5 \cdot T_1$) kell várni a T_1 spin-rács relaxációs időhöz képest. A kapott NMR jelalak frekvencia szerinti integrálja a keresett NMR jelintenzitás.

Jelöljük a belső nanocsövek tömegét a teljes minta tömegéhez viszonyítva x -szel. Ekkor a teljes mintában a ^{13}C magok N száma:

$$N = N_A m [\text{g}] \frac{0.82x + 0.011(1-x)}{12 [\text{g/mol}]}, \quad (5.1)$$

ahol N_A az Avogrado-állandó, 1.1 % a természetes szénben a ^{13}C koncentrációja, és a 4.2.2. pontban elmondottak alapján 82 % a belső nanocsövek ^{13}C -mal való dúsításának mértéke. A kalibráció után a mintában meghatároztuk N értékét, amiből $x_{\text{NMR}} = 0.13(4)$ érték adódott a belső nanocsövek egész mintához viszonyított tömegarányára az NMR mérésből [45]. Az aránylag nagy hiba egy konzervatív becslés az NMR módszer szisztematikus instrumentális hibájára. A kapott x_{NMR} érték igen jó egyezésben van a várt $x_{\text{számított}} = 0.15$ -ös értékkel. Ez utóbbi az

$$x_{\text{számított}} = \frac{0.5 \cdot 0.35}{1 + 0.5 \cdot 0.35} \quad (5.2)$$

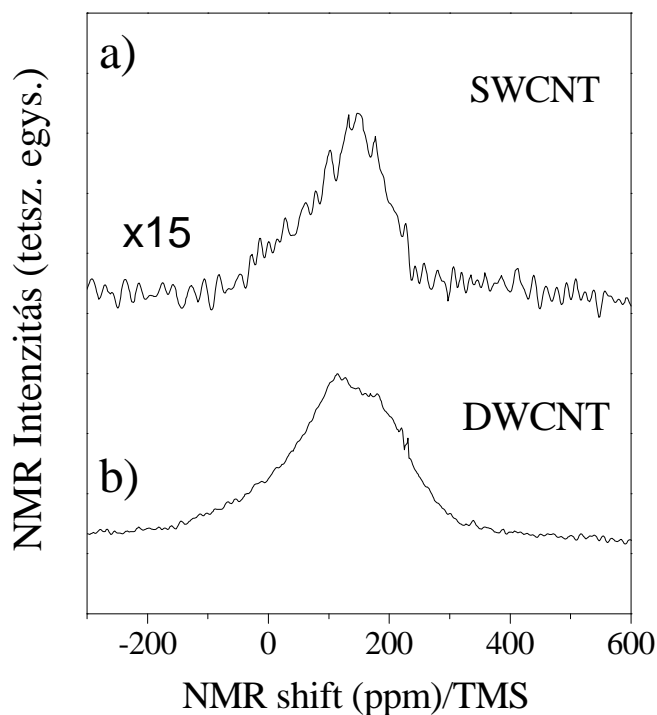
kifejezésből ered. Itt figyelembe vettük, hogy a kiinduló nanocső anyag tömegének 50 %-a nem nanocső¹, és azt, hogy a betöltött fullerének tömege a külső nanocső tömegének mintegy 35 %-a [45]. A mért és számított belső nanocső-tömeg közti jó egyezés több információt szolgáltat. Egyfelől megerősíti, hogy a mintában valóban makroszkopikus mennyiségben van jelen a ^{13}C izotóp. Másodsorban, ismereteink szerint ez az első olyan mérés, ahol makroszkopikus módszerrel sikerült a belső nanocsövek tömegét meghatározni. Ez egyben azt is jelenti, hogy a belső nanocsöveket valóban nagy mennyiségben elő lehet állítani a *peapod* anyagból. Harmadsorban meg tudjuk adni, hogy a teljes ^{13}C jel mekkora része jön specifikusan a belső nanocsövekből, és mekkora hányad egyéb anyagokból, pl. a külső nanocsövekből és szennyező szén módosulatokból. Ezt az arányt F -fel jelölve:

$$F = \frac{82 \cdot 0.13}{82 \cdot 0.13 + 1.1 \cdot (1 - 0.13)} = 0.92 \quad (5.3)$$

adódik eredményül. Ez azt jelenti, hogy a mért NMR jel több mint 90 %-a a belső nanocsövekből ered. Ezért kijelenthetjük, hogy ebben az anyagban a ^{13}C NMR jel specifikusan a belső nanocsövektől ered.

Az 5.1. ábrán mutatjuk a kétfalú nanocsövek NMR spektrumát. Összehasonlításként megadjuk a kiinduló ^{13}C izotóppal nem dúsított egyfalú nanocső minta NMR spektrumát a tömeggel normálva. A fenti állításainkkal összhangban a dúsítatlan minta NMR jele láthatóan kisebb. Az egyfalú nanocső minta jelének egy jelentős része tehát biztosan a szén egyéb, nanocsővel nem kapcsolatos hányadából ered. Hasonló jelet kaptak Tang és tsai. [43] amit úgy értelmeztek, hogy az kizárólagosan az egyfalú nanocsövekből ered. Ez mai ismereteink szerint erősen megkérdőjelezhető, hiszen főleg a korai irodalomban a szén egyéb módosulatainak mennyisége nem volt tisztázott, és a nanocsövek aránya igen alacsony volt.

¹Ezt a nanocső gyártója adta meg.



5.1. ábra. Kétfalú nanocsövek belső nanocsöveinek és egyfalú nanocsövek NMR spektruma 7.5 T mágneses térben mérve szobahőmérsékleten. A kétfajta anyag NMR jelét a tömegekkel normáltuk az összehasonlításhoz. Az NMR shift-et tetrametil-szilánhoz, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, képest mértük.

5.1. táblázat. Az egy- és a kétfalú nanocsövekben lévő belső nanocsövek NMR spektrumának legfontosabb paraméterei.

	Első momentum [ppm]	Második momentum [ppm]
SWCNT	125(2)	120(15)
DWCNT	111(2)	200(20)
Számolás		
SWCNT-re [103]	132	-
Számolás		
belső nanocsőre [103]	102	-

Az egyfalú- és a belső nanocsövek sztatikus NMR spektrumának összehasonlításából látható, hogy az utóbbi NMR jele jelentősen szélesebb – amit a második momentum meghatározásával számszerűsíthetünk – és a jel első momentuma sem egyezik meg a két mintában. Az 5.1. táblázatban foglaljuk össze a kétfajta minta paramétereit és összehasonlításként bemutatjuk az elméleti számítások eredményét is. A jelalakok első momentuma közötti különbséget a számítások csaknem pontosan visszaadják. Mauri és tsai. [103] azt találták, hogy a belső nanocső eltérő kémiai *shift*-jének magyarázata a külső nanocső diamágneses árnyékolása. A belső nanocső jelének nagyobb vonalszélessége, azaz a második momentuma valószínűleg abból ered, hogy a belső nanocsövek kis átmérőjük miatt nagyobb görbülettel és nagyobb görbületi eloszlással rendelkeznek. A 2.15. ábrán bemutattuk, hogy a belső és külső nanocsövek átmérőeloszlásának szélessége azonos. Azonban a kisebb átmérőjű nanocsövek esetében az átmérőeloszlás azonos szórása nagyobb görbületi eloszlást jelent, ami a kötési szögek nagyobb szórását vonja maga után [104]. Ez okozhatja a kémiai *shift* nagyobb eloszlását a belső nanocsöveken, és ezáltal a nagyobb NMR vonalszélességet.

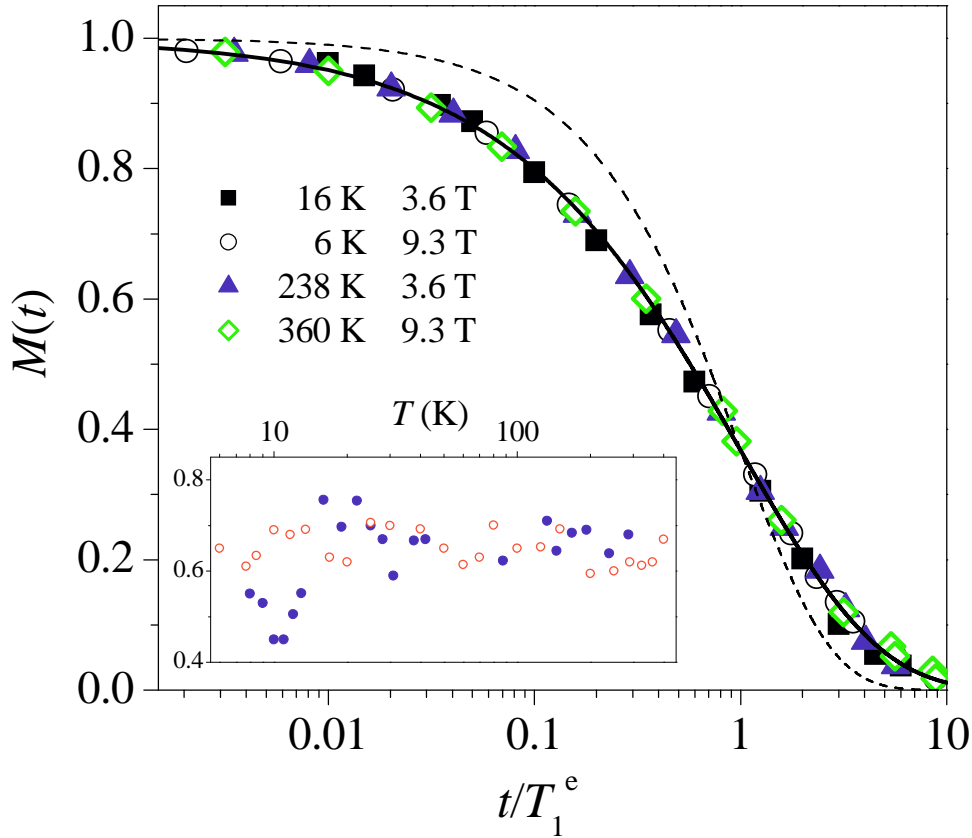
5.1.2. NMR mérések izotóppal dúsított nanocsöveken II.: relaxáció

Amint a kísérleti módszerek tárgyalásánál áttekintettük, az NMR T_1 , vagyis a spin-rács relaxációs idő mérése gazdag információval szolgál a magok környezetének elektron-szerkezetéről. A spin-rács relaxációs idők mérésére az ún. *saturation recovery* módszert használtuk. Ennek lényege, hogy a termikus egyensúlyban lévő mágneses tér hatására felhasadt Zeeman állapotok között a populáció különbséget egy intenzív rádiófrekvenciás pulzussal eltüntetjük, majd megmérjük, hogy mennyi idő alatt áll helyre az egyensúlyi mágnesszettség, M_0 , vagy más szóval az egyensúlyi Zeeman állapot populációja. Ezt az idő függvényében felvett *spin-echo*-k méréséből határozhatjuk meg a telítési pulzust követően.

E módszerrel mért eredményeket mutatjuk be az 5.2. ábrán. A telítés után helyreálló $M(t)$ mágnesszettséget az ún. „elnyújtott kitevős relaxációs modell”-ben (*stretched exponential relaxation*) a következőképpen értékelhetjük ki [76]:

$$M(t) = \exp\left[-\frac{t}{T_1^e}\right], \quad (5.4)$$

ahol T_1^e jelöli a kísérletileg meghatározott spin-rács relaxációs időt, β pedig a modell kitevőjét. Ez lényegében egy empirikus modell, ami arra szolgál, hogy olyan esetekben is lehessen egyetlen kísérleti T_1^e időt meghatározni, amikor a relaxációs időnek eloszlása van. Ilyenkor az eloszlást lényegében a β kitevőbe sűrítjük bele. A mi esetünk egy jó példája annak, hogy egy ilyen empirikus modell is hasznos információval szolgálhat.

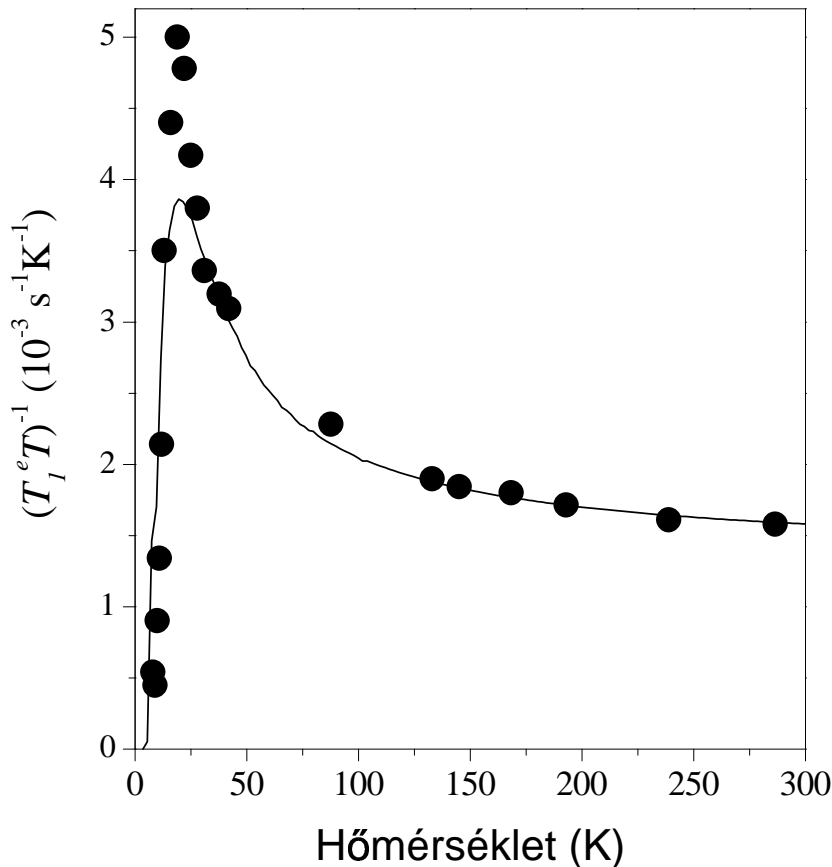


5.2. ábra. Egyensúlyi mágneszettség helyreállása telítés után különböző nagyságú mágneses tér és különböző hőmérsékletek esetében a kísérletileg meghatározott T_1^e -re normálva. A szaggatott illetve a folytonos görbe a $\beta = 1$ ill. $\beta = 0.66$ értékekhez tartozik. Az ábrabetét a szövegben megadott β paraméter hőmérséklet függetlenségét bizonyítja.

Az 5.4. képletet felhasználva az 5.2. ábrán mutatjuk a be a számított mágneszettséget a $\beta = 1$ (szaggatott görbe) és a legjobban illeszkedő $\beta = 0.66$ (folytonos görbe) értékekhez tartozó kitevőkkel .

Látható, hogy az egyetlen T_1 relaxációs idő bevezetésével a kísérleti adatok nem írhatóak le pontosan, mivel a szaggatott vonal rossz egyezést mutat. Azonban a $\beta = 0.66$ -tal történő számított (*stretched exponential relaxation*) modell jó egyezést mutat minden mágneses tér és hőmérséklet mellett mért telítés után helyreálló $M(t)$ mágneszettség görbével. Az 5.2. ábrán mutatjuk az adatokra illesztéssel meghatározott $\beta = 0.66$ kitevő értékét ami láthatóan független a hőmérséklettől. Emiatt egy igen fontos megállapítást tudunk levonni az adatainkból: ugyan van egy eloszlása a mintában a T_1 spin-rács relaxációs időknél amihez így csak egy effektív, kísérleti T_1^e relaxációs időt rendelhetünk, azonban az eloszlás jellege nem függ sem a hőmérséklettől, sem a mágneses tértől. Ez azért lényeges, mert a várakozásunk az lenne, hogy a nanocső minta szigetelő és fémes nanocsövek keverékét tartalmazza, amikhez különböző hőmérsékletfüggésű T_1 tartozna².

²Azt várnánk, hogy a szigetelő nanocsövekre T_1 a hőmérséklettel exponenciálisan, míg a fémesekre lineárisan hosszabbodik [46].



5.3. ábra. Az effektív kísérleti T_1^e spin-rács relaxációs idő hőmérsékletfüggése 3.6 T mágneses térben mérve. Folytonos vonallal mutatunk egy illesztést a szövegben tárgyalt modellel és paraméterekkel.

Adataink azt támasztják alá, hogy a kétfalú nanocsövek belső nanocsöveinek relaxációs ideje minden nanocsőre azonos hőmérsékletfüggést követ, tehát azonos jellegű állapotsűrűséggel rendelkeznek a Fermi felületük közelében. Más szóval ez azt jelenti, hogy megdöbbentő módon a belső nanocsövek elektronikus szerkezete nagyon homogén, nem mutat se átmérő-, se kiralitás-függést. A T_1 időkből megfigyelt eloszlást – ami miatt be kell vezetni a β kitevőt – valószínűleg a nanocsövek véletlenszerű orientációjából eredő, orientációfüggő hiperfinom csatolási állandó eloszlása okozza, ami egy tipikus effektus alacsonydimenziós szén nanoszerkezetek esetében [105].

A telítés után helyreálló $M(t)$ mágnesszettség adatainkból az 5.4. egyenlet felhasználásával meghatározott $(T_1^e T)^{-1}$ hőmérsékletfüggést az 5.3. ábrán mutatjuk 3.6 T mágneses térben mérve. 200 K feletti hőmérsékleteken a $(T_1^e T)^{-1}$ mennyiség közel hőmérsékletfüggetlen ami a 2. fejezetben elmondottak alapján³ homogén fémes jellegre, azaz véges állapotsűrűsége utal a Fermi felület közelében. A fentiekben elmondottak szerint ez az egyfalú szén nanocsövek elfogadott leírásával – azaz, hogy az egyfalú nanocső minták szigetelő és fémes nanocsövek keverékéből állnak – élesen szemben áll. Itt fontos emlé-

³Ezt nevezik néha Korringa relaxációnak is.

keztetni arra, hogy az NMR módszer *minden* ^{13}C magot detektált, tehát nem lehetséges, hogy a jel egy részét (pl. a szigetelő belső nanocsövek jelét) nem detektáljuk. A homogén fém állapot leírását sáv szerkezet számolásokkal kísérelte meg Zólyomi Viktor és Kürti Jenő. Arra jutottak, hogy a belső nanocsövek elektron-szerkezetét a külső nanocső jelenléte erősen befolyásolhatja, és az izoláltan szigetelő nanocsövek is fémessé válhatnak a külső és belső nanocső közti pályák hibridizációja és töltésátvitel következtében [90].

A 200 K alatti hőmérsékleteken azt találjuk, hogy a $(T_1^e T)^{-1}$ mennyiség csökkenő hőmérséklettel először növekszik, utána 25 K alatti hőmérsékleteken lecsökken. Ezt a viselkedést nem lehet értelmezni konstans állapotsűrűséggel. Olyan mechanizmusokat kizárhatunk, ahol a $(T_1^e T)^{-1}$ növekedése mágneses szennyezők csökkenő hőmérséklettel növekvő fluktuációi miatt lépnek fel, mert ekkor az NMR jelalak is erősen változna amit nem figyeltünk meg. Makroszkópikus mágneszettség mérések nem detektálnak semmilyen mágneses anomáliát 25 K közelében ami szintén kizárja ilyen effektusok létezését. Arra a következtetésre juthatunk tehát, hogy a $(T_1^e T)^{-1}$ 200 K alatti növekedése majd 25 K alatt lecsökkenése igazi elektronikus mechanizmus következménye, ami a belső nanocsövek állapotsűrűségében megtalálható nem fém viselkedés következménye.

Azt találtuk, hogy egy kisenergiájú tiltott sáv létezése az állapotsűrűségben jól magyarázza a kísérleti eredményeket. Javaslatunk szerint a dimenziótlan állapotsűrűség, $n(E)$ az, E , energiától való függése a Fermi felület közelében:

$$n(E) = \begin{cases} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & \text{ha } |E| > \Delta \\ 0 & \text{egyébként} \end{cases} \quad (5.5)$$

ahol 2Δ a Fermi felület közelében megjelenő tiltott sáv szélessége és a Fermi energiát 0-nak választottuk. Javaslatunk szerint ez az állapotsűrűség a belső nanocsöveken fellépő korrelációs effektusok miatt jelenik meg, a tiltott sáv szélein fellépő Van Hove szingularitások jelenléte pedig a nanocsövek kvázi egy-dimenziós elektron szerkezetéből következik⁴.

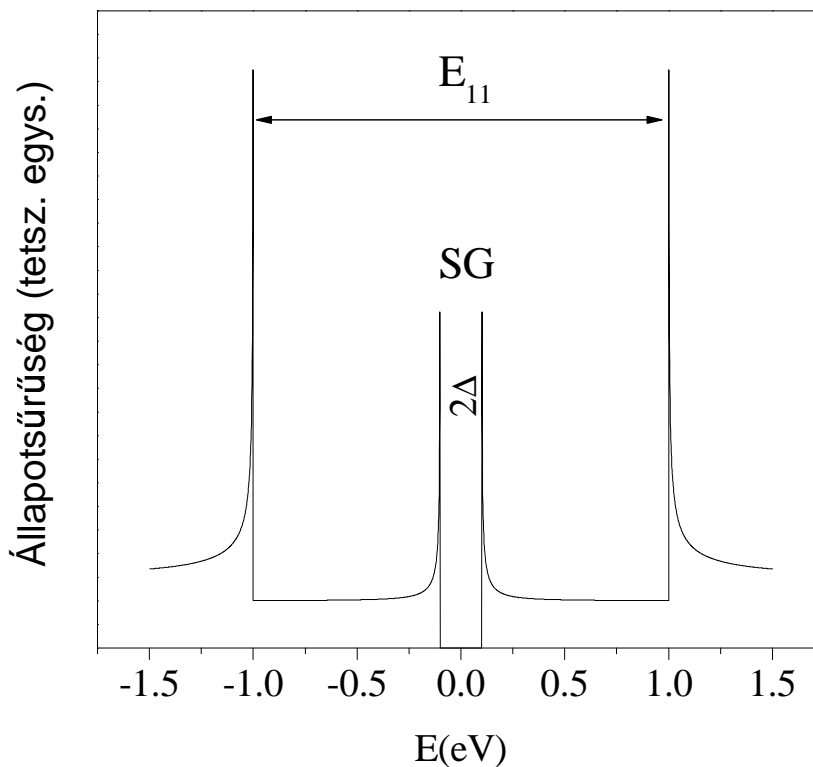
Ezt az állapotsűrűséget sematikusan mutatjuk az 5.4. ábrán. Az ábrán mutatunk egy nanocső kiralitással összefüggő Van Hove szingularitás-párt is, amely a Fermi energiától távol⁵ helyezkedik el, így az NMR relaxációra nincs hatással. Az 5.4. egyenlet állapotsűrűségével és az irodalmi NMR relaxációs elmélet [106] felhasználásával számíthatjuk ki az NMR relaxációs időt. A Moriya elmélet [106] szerint ugyanis:

$$\frac{1}{T_1^e T} = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} n(E)n(E + \omega) \left(-\frac{\delta f}{\delta E} \right) dE, \quad (5.6)$$

ahol $f(E)$ jelöli a Fermi függvényt, ω az NMR mérés Larmor frekvenciáját [76] és α egy illesztési paramétert ami tartalmazza számos fizikai állandó mellett a hiperfinom

⁴Formailag azonos ezzel az állapotsűrűséggel a gyengén csatolt s-típusú szupravezetésé.

⁵Általában több mint 1 eV távolságra.



5.4. ábra. Az adatok értelmezéséhez használt állapotsűrűség energiafüggése. Mutatunk egy nagyobb energiájú, kiralitással összefüggő Van Hove szingularitást is nem skálahelyesen.

csatolási állandó négyzetét, ahogyan azt a 2.3.3. pontban ismertettük. Az 5.6. egyenletből számított $(T_1^e T)^{-1}$ értékét folytonos vonallal mutatjuk az 5.3. ábrán az α és Δ szabad paraméterekkel illesztve. Ez utóbbira a legjobb illesztésből $2\Delta = 43(3)$ K ($\equiv 3.7$ meV) adódott. Látható, hogy a modell egyszerűsége és a kevés illesztett paraméter ellenére meglepően jól írja le a kísérleti adatokat.

Az 5.6. egyenletet kvalitatívan megvizsgálva azt mondhatjuk, hogy ez formailag egy konvolúciós integrál a Fermi függvény deriváltja és az állapotsűrűség négyzete között⁶. A Fermi függvény deriváltja egy haranggörbe aminek karakterisztikus szélessége a hőmérséklet energia egységeiben. Ebből kiindulva azt kapjuk, hogy magas hőmérsékleteken az állapotsűrűségben a Fermi felület közeli Van Hove szingularitások kiátlagolódnak. Amikor a hőmérséklet összemérhető kezd lenni a tiltott sáv ~ 40 K szélességével a $(T_1^e T)^{-1}$ mennyiség először megnő, majd a hőmérsékletet tovább csökkentve amikor $T < 2\Delta$, a konvolúciós integrál értéke lecsökken majd 0-ba tart $T \ll 2\Delta$ esetén.

Vegyük észre, hogy az állapotsűrűség modellünk hőmérsékletfüggetlen állapotsűrűséget feltételez, eszerint a tiltott sáv már 300 K körüli hőmérsékleteken is jelen van. Ennek a fizikai relevanciája még nem egyértelmű és ez a jelenlegi kutatásaink egyik iránya. Mindenesetre az NMR eredmények egyértelműen bizonyítják, hogy létezik egy kisenergiájú tiltott sáv a fémes nanocsövek Fermi energiájának közelében. Ismereteink szerint ez az

⁶Az ω tag jelenléte eltávolít egy $\omega = 0$ esetén fellépő logaritmikus szingularitást.

első kísérleti bizonyíték egy ilyen kis tiltott sáv jelenlétére. Emlékeztetünk, hogy a szén nanocsövek sávszerkezetével összefüggő egyéb lehetséges tiltott sávok nagysága legalább néhány száz meV [55]. Ezért az javasoljuk, hogy a kisenergiás tiltott sáv jelenléte egy korrelált alapállapot létezésére utal.

A nanocsövek NMR vizsgálatainak eredményeit összefoglalva a következő megállapításokat tehetjük. A ^{13}C izotóppal dúsított belső nanocsövek ideálisak az ilyen vizsgálatok elvégzéséhez. Azonban egyelőre nem világos, hogy a belső nanocsövek mennyire pontos modell rendszerei az egyfalú nanocsöveknek, hiszen a külső-belső nanocsövek kölcsönhatása befolyásolja a belső nanocsövek elektron-szerkezetét. Eredményeink alapján megmutattuk, hogy a kis átmérőjű belső nanocsöveken a korrelációs effektusok következményeként egy kis energiájú tiltott sáv található. Ismereteink szerint ez az első közvetlen kísérleti bizonyíték ilyen kisenergiájú tiltott sáv létezésére. Világos, hogy a sikereink ellenére további kísérleti és elméleti vizsgálatokra van szükség. Előbbiben azt fogjuk a jövőben vizsgálni, hogy ^{13}C izotóppal dúsított nagytisztaságú egyfalú nanocsöveken milyen relaxációt találunk. Az elméleti oldalon annak tisztázása lenne fontos, hogy mi is a pontos oka a korrelált állapot kialakulásának.

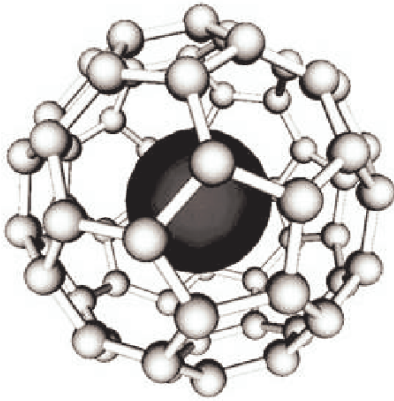
5.2. Elektron spin rezonancia spin-nyomjelzett nanocsöveken

A bevezetőben említettek alapján a fullerének specifikusan a szén nanocsövek belsejébe vihetők és külsejükről, illetve egyéb szén módosulatok közeléből könnyen eltávolíthatók. Tehát ha sikerül megoldanunk az, hogy mágneses fulleréneket vigyünk be a nanocsövek belsejébe, akkor egy ideális, csak az egyfalú nanocsövek tulajdonságait vizsgáló ESR spin-nyomjelzőhöz juthatunk. Egy másik lehetséges alkalmazása egy mágneses fullerént tartalmazó anyagnak a kvantum információ-elméletben lehet, egyes javaslatok szerint ugyanis egy egydimenziós rendezett mágneses fullerén-lánc alkalmas kvantumszámítások elvégzésére [21]. Mindezek motiválták az itt bemutatandó kísérleteinket.

Ebben a részben ismertetjük az ESR vizsgálatainkat a mágneses fullerénnel töltött egyfalú szén nanocsöveken. Két mágneses fullerénről lesz szó, a N@C_{60} endohedrális⁷ fullerénről és a C_{59}N azafullerénről⁸ lesz szó. A két anyag előállítására és az ESR vizsgálatukra is különbözik, ezért külön tárgyaljuk őket. Mivel logikailag ide tartozik, ezért itt tárgyaljuk előállításuk módját is.

⁷A kifejezés azt sugallja, hogy a C_{60} ikozahedrális szimmetriájú belső terébe van egy anyag betöltve.

⁸Ez az elnevezés az aza- – „nitrogén tartalmú” – kifejezésből ered.



5.5. ábra. Az $N@C_{60}$ molekula sematikus szerkezete.

5.2.1. Az $N@C_{60}$ mágneses fullerénnel töltött egyfalú szén nanocsövek előállításának és tulajdonságai

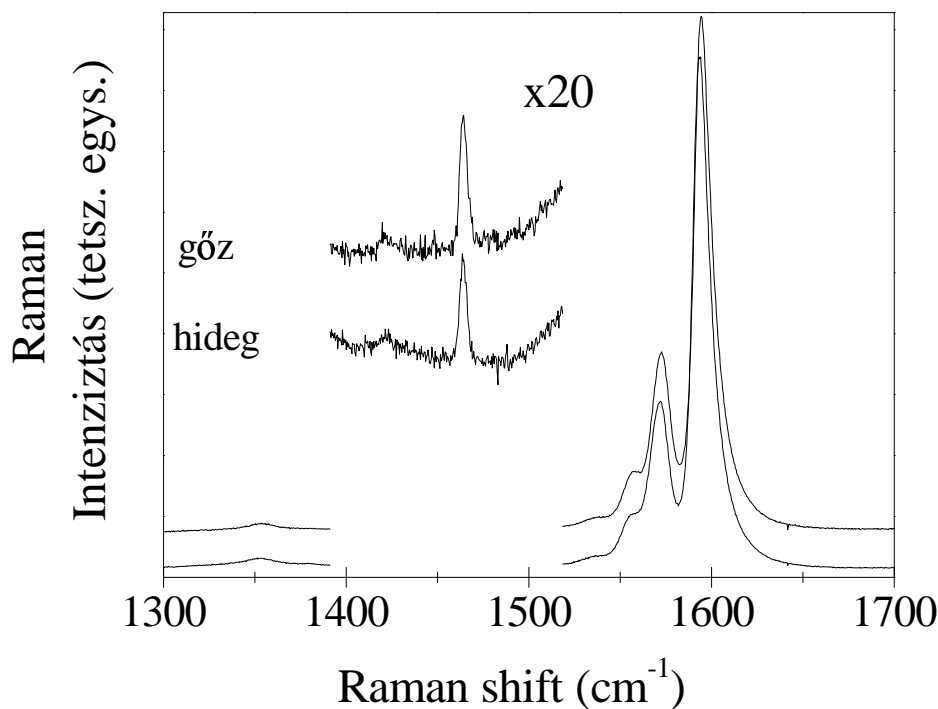
Az $N@C_{60}$ molekula sematikus szerkezetét az 5.5. ábrán mutatjuk. Ez a molekula egy igen érdekes rendszer, mert ez az egyetlen anyag a természetben, ami semleges atomi nitrogént tartalmaz. Az atomi nitrogén igen reaktív, azonban az $N@C_{60}$ -ban a fullerén fala lehetővé teszi, hogy stabil maradjon. $N@C_{60}$ -t először nitrogén ionokkal végzett C_{60} bombázása során állították elő [107]. Az anyag igen kis (10-100 ppm) koncentrációban keletkezik, és nagy mennyiségű elbomlott fullerént tartalmaz amitől meg kell tisztítani. Később az ionokkal történő bombázás helyett kidolgoztak egy egyszerűbb, nitrogén gázkisülési csövön alapuló módszert [108], ami hasonló koncentrációjú $N@C_{60}:C_{60}$ -at eredményez⁹. Ez utóbbi eljárás – szemben az ion implantációval – nem igényel ultra nagy vákuumot és ionforrást, hanem csak egy egyszerűbben összeállítható gázkisülési csövet. Az itt felhasznált anyagainkat is ezzel a módszerrel hoztuk létre.

Kiderült azonban, hogy ez az anyag 200 °C fölötti hőmérsékleteken elbomlik [109]. Ez azt jelenti, hogy ezt az anyagot nem lehet a hagyományos C_{60} párologtatásos módszerrel – amit a 3 fejezetben tárgyaltunk – az egyfalú szén nanocsövekbe bevinni. Ezért kidolgoztuk annak a módszerét [101], hogyan lehet szobahőmérsékleten vagy ahhoz közeli hőmérsékleteken a szén nanocsövekbe a fulleréneket bevinni¹⁰.

A módszer lényege, hogy először oxidálással kinyitott nanocsöveket n-hexánban szuszpendáljuk, majd ehhez a szuszpenzióhoz adjuk hozzá a fulleréneket. A fullerének az oldószer 69 °C-os forralása közben jutnak be a szén nanocsövek belsejébe mivel ez a folyamat energetikailag igen kedvező. Az eredeti publikációnk [101] óta megállapítottuk, hogy a forralásnak nincsen kitüntetett szerepe csak az anyag jó átkeveréséért felelős. Ultrahangos kezeléssel hasonlóan jó eredménnyel lehet a fulleréneket betölteni, tehát végülis szobahőmérsékleten is elvégezhető ez a folyamat. Az így kapott anyagot leszűrve, majd

⁹A $N@C_{60}:C_{60}$ jelölés a két anyag szilárd elegyét jelöli.

¹⁰Itt említjük meg, hogy munkákkal párhuzamosan, attól függetlenül két csoport is hasonló módszert dolgozott ki [110, 111].



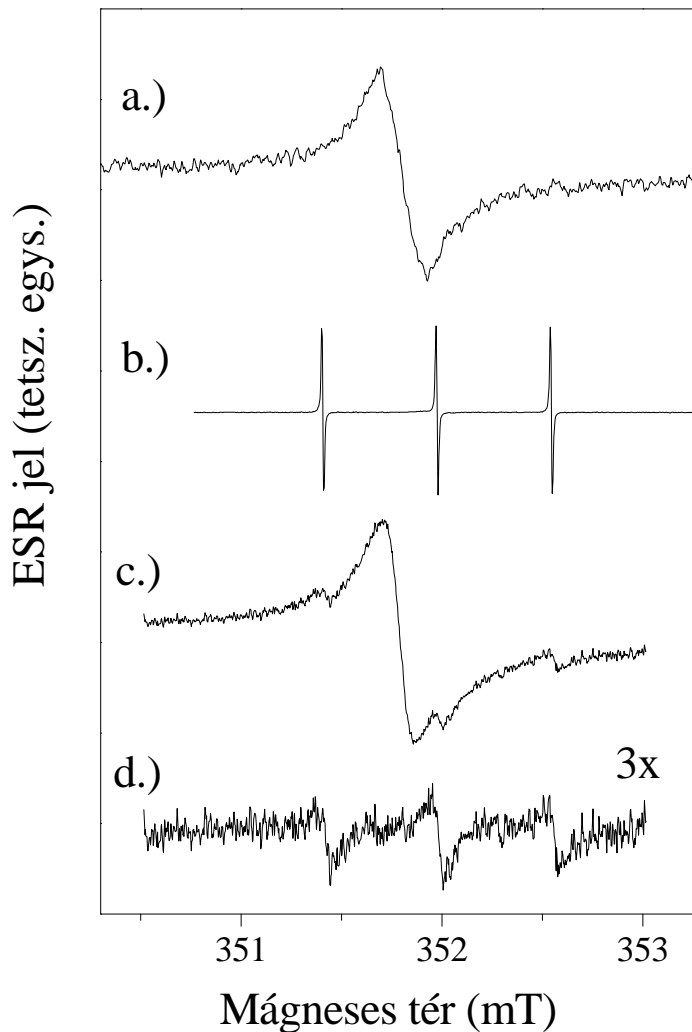
5.6. ábra. A hidegtöltőgetéssel („hideg” jelölés) és a C_{60} párologtatásával („gőz” jelölés) készült *peapod* minták Raman spektrumainak összehasonlítása. A C_{60} PPM módusának környezetét felnagyítottuk, az egyfalú nanocső G módusa 1600 cm^{-1} hullámszám körül helyezkedik el.

tiszta toluolban újra szuszpendálva eltávolíthatunk minden fullerént amelyek nincsenek a nanocsövek belsejében. Ezt a módszert „hidegtöltőgetésnek” neveztük el.

Nagyfelbontású elektronmikroszkópia és Raman spektroszkópia segítségével mutatjuk meg, hogy a fullerének valóban a szén nanocsövek belsejét foglalják el illetve, és kiszámolhatjuk, hogy a belső térfogat mekkora hányadát töltik ki.

Az 1.1. ábrán mutatjuk a hidegtöltőgetéssel készült *peapod* anyag nagyfelbontású elektronmikroszkópos képét. Látható, hogy a hidegtöltőgetéssel valóban sűrűn töltött *peapod* anyag állítható elő. Az elektronmikroszkópia azonban általában nem reprezentatív a teljes anyagra, ezért az anyagot megvizsgáltuk egy makroszkópikus módszerrel is, Raman spektroszkópiával. Az 5.6. ábrán hasonlítjuk össze a hagyományos, fullerén párologtatással és a hidegtöltőgetéssel készült *peapod* anyagok Raman spektrumait. Kuzmany és tsai. megmutatták [84], hogy a C_{60} ún. PPM módusának (1469 cm^{-1} körüli Raman *shift* értékeknél) és az egyfalú nanocsövek G módusának (1600 cm^{-1} körüli Raman *shift* értékeknél) aránya egy pontos mérőszáma annak, mennyire jól vannak a nanocsövek a fullerénekkal megtöltve. Az 5.6. ábrán mutatott fullerén párologtatással készült mintára ez alapján 100 %-os betöltési hatásfokot kapunk. Látható, hogy a hidegtöltőgetéssel készült anyag C_{60} PPM módusa ugyanakkora, mint a másik mintában. Ez arra utal, hogy a hidegtöltőgetéssel készült anyag is hasonlóan jó hatásfokkal működik mint a hagyományos.

A hidegtöltőgetéssel készült $(N@C_{60}:C_{60})@SWCNT$ *peapod* anyag ESR spektruma



5.7. ábra. A kiinduló nanocső minta (a), kiinduló kristályos $N@C_{60}:C_{60}$ anyag (b) és a *peapod* $N@C_{60}:C_{60}@SWCNT$ (c) anyagok ESR spektruma szobahőmérsékleten levegőn és 9 GHz-es ESR frekvencián mérve. A d) ábrán mutatjuk a *peapod* anyagban a triplet komponenst amit a c) és a) spektrumok különbségeként határoztunk meg.

az 5.7. ábrán látható. Ugyanitt mutatjuk a kiinduló fullerén és egyfalú nanocső minták spektrumait is. A mágneses fullerént is tartalmazó *peapod* anyag ESR spektrumán egyértelműen felismerhető az $I = 1$ magspinű ^{14}N mag hiperfinom kölcsönhatásából származó karakterisztikus triplet struktúra, amit az 5.7b. ábrán mutatunk a kiinduló fullerén anyagra. A *peapod* anyagra talált szélesebb ESR jel már jelen van a kiinduló egyfalú nanocsövek ESR spektrumán is, ami az 5.7a. ábrán látható. E jel valószínű eredete a nanocső mintákban mindig előforduló egyéb szén módosulatok mint például amorf vagy grafitikus szén. A triplet ESR jel megfigyelése a *peapod* anyagban egyértelműen bizonyítja, hogy a hidegtöltögetéses módszerrel a nanocsőbe bevihető a mágneses fullerén.

A *peapod* anyagban megfigyelt triplet jel vonalszélessége jelentősen nagyobb, mint a kiindulási kristályos fullerén anyagban. Ez arra utal, hogy az átmeneti fém katali-

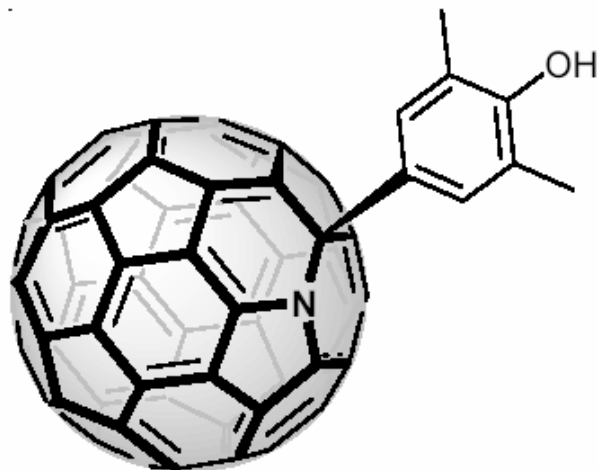
zátor részecskéinek szórt mágneses terei miatt az ESR jel inhomogénezen kiszélesedett. Az $(N@C_{60}:C_{60})@SWCNT$ anyagról elmondható, hogy ez az első mágneses fulleréneket tartalmazó egyfalú nanocső anyag, azonban a felvezetőben említett két célnak – azaz a nanocsövek elektronszerkezetének vizsgálatának és „kvantum-számításoknak” – ez nem felel meg. Ennek oka, hogy a nitrogén spin igen gyengén hat kölcsön a környezetével, így általa nem lehet a nanocsövek állapotsűrűségéről információhoz jutni. Emellett a 10-100 ppm-es koncentráció azt jelenti, hogy minden nanocsőben körülbelül 1 $N@C_{60}$ van betöltve. Ehhez a számhoz a *peapod*-ban a fullerének 1 nm-es rácsállandójának ismeretében juthatunk, ha feltesszük, hogy egy nanocső hossza 1-10 μm . Ilyen alacsony koncentráció nyilvánvalóan elégtelen ahhoz, hogy a spinek között kölcsönhatás legyen ami viszont a kvantum-számításokhoz elengedhetetlen lenne.

5.2.2. $C_{59}N$ mágneses fullerénnel töltött egyfalú szén nanocsövek

Az előző pontban elmondottak alapján az $N@C_{60}$ mágneses fullerént tartalmazó *peapod* anyagnak az eredeti céljainkhoz képest számos hátránya van. Azt találtuk, hogy a $C_{59}N$ azafullerén mindkét célkitűzésnek – azaz spin-nyomjelzésre és nagyobb koncentrációjú lineáris spin-lánc elkészítésére – jobban megfelel. Az ehhez vezető kísérleteinket ismertetjük itt [102].

Előállítás és rezgési tulajdonságok

A $C_{59}N$ azért jobb jelölt a szén nanocsövek állapotsűrűségének vizsgálatára, mert ezen a molekulán a nitrogén miatti extra, párosítatlan elektron a C_{60} „labdán” van elosztva, így ez a környezetével erősebben hat kölcsön mint az $N@C_{60}$ -ban a nitrogéneken lévő elektronok. A $C_{59}N$ azafullerént kémiai úton elő lehet állítani [112], azonban szilárd formájában ez $(C_{59}N)_2$ dimereket tartalmazó dimer-kristályt alkot, amelyben a dimer kötésekben szinglet formában van jelen a $C_{59}N$ szabad gyök molekula párosítatlan elektronja. A $C_{59}N$ előállítható monomer formában is, például egy oldalcsoportot tartalmazó származékként [113], vagy felületen gyengén kötött formában [114]. Azonban egyik ilyen monomer módosulat sem tartalmaz párosítatlan elektronokat. A $C_{59}N$ szabad gyök levegő érzékeny, azonban kiderült a korábbi vizsgálatainkban [115], hogy inert atmoszférában stabilan megtartható szabad gyök monomer formájában, amennyiben az azafullerén molekulákat polikristályos C_{60} -ban híg szilárd-elegyként állítjuk elő. Ennek az előállításnak a legegyszerűbb módja, hogy C_{60} -at és $(C_{59}N)_2$ dimer anyagot – ez utóbbit kis mennyiségben – egyszerre szublimálunk [116]. Ekkor a lecsapódott polikristályos anyag 10-1000 ppm koncentrációban tartalmaz szabad gyök monomer $C_{59}N$ -et, amelynek az ESR jele jól vizsgálható.



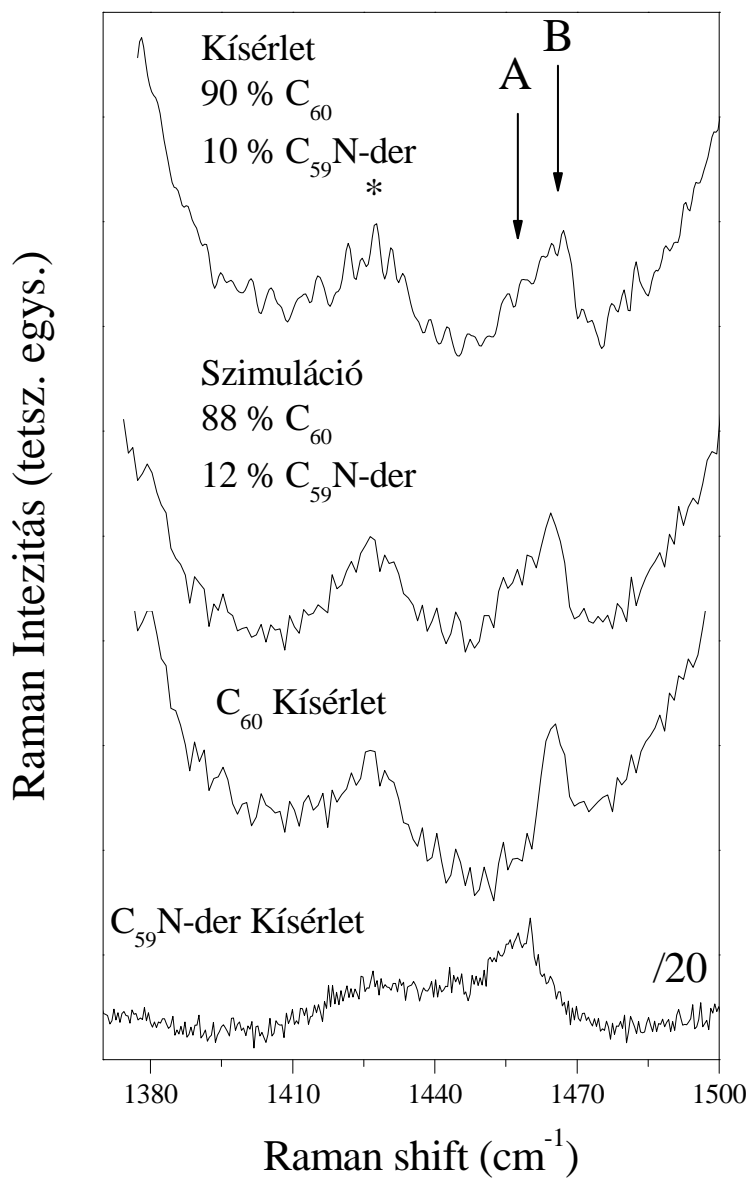
5.8. ábra. A szén nanocsövekbe betöltött azafullerén származék 4-hidroxi-3,5-dimetil-fenil-hidroazafullerén.

Ez a módszer, amivel a monomer molekulát szabad gyökként stabilizálni lehet motiválta a továbbiakban ismertetendő előállítását az egyfalú nanocsövekbe töltött azafullerén *peapod*-nak. A módszer azon alapszik, hogy kémiai úton lehet levegőn stabil azafullerén monomer származékot előállítani, amelyben egy oldalcsoportban van kötve az egyébként szabad gyököt alkotó elektron. Ezt a molekulát toluol oldószerben C_{60} -nal összekeverve a hidegtöltögetéses módszerrel visszük be az egyfalú szén nanocsövekbe. Ezután hőkezeléssel eltávolítjuk az oldalcsoportot, azt remélve, hogy visszamarad a szabad gyök monomer $C_{59}N$ amelyeket egymástól C_{60} molekulák választanak el, így akadályozva meg a dimerizációjukat.

Az azafullerén-származékot, 4-hidroxi-3,5-dimetil-fenil-hidroazafullerént Andreas Hirsch csoportja készítette [113, 117] és a molekula sematikus szerkezetét az 5.8. ábrán mutatjuk. Ezt a molekulát a továbbiakban „ $C_{59}N$ -der”-ként jelöljük¹¹. Ezt a molekulát kevertük össze toluol oldószerben C_{60} -nal, majd hozzáadtuk az egyfalú nanocsöveket az oldathoz. A tipikus azafullerén származék:fullerén arány 1:9 volt. Az így kapott nanocső szuszpenziót ultrahangos fürdőben kezeltük néhány órán keresztül, majd szűréssel kiválasztottuk a *peapod* anyagot. Ezt újra szuszpendáltattuk toluolban, majd ultrahangos kezeléssel távolítottuk el azokat a fulleréneket, amelyek nincsenek a nanocsőbe töltve.

Raman spektroszkópiával vizsgáltuk azt, hogy milyen arányban találunk a végtermék *peapod*-ban azafulleréneket. Ebből azt tudjuk megmondani, hogy az azafullerén ugyanakkora valószínűséggel jut-e be a nanocsövek belsejébe mint a C_{60} . Az 5.9. ábrán mutatjuk a nanocsőbe töltött $C_{59}N$ -der: C_{60} keverék *peapod* Raman spektrumát. Összehasonlításképpen mutatjuk a külön-külön is nanocsőbe töltött $C_{59}N$ -der és C_{60} *peapod* anyagok Raman spektrumait. $C_{59}N$ -der Raman spektrumának legerősebb módusa a C_{60} PPM módusához közeli Raman *shift*-tel rendelkezik, azonban attól mintegy 10 hullámszámmal kisebb

¹¹A „der” a *derivate*, származék elnevezésre utal.



5.9. ábra. A nanocsőbe töltött C₅₉N-der:C₆₀ keverék peapod Raman spektruma 488 nm lézer gerjesztés mellett. A külön-külön is nanocsőbe töltött C₅₉N-der és C₆₀ peapod anyagok Raman spektrumait is mutatjuk összehasonlításul. A és B jelöli az azafullerénekből és a C₆₀-ból jövő komponenseket. Csillaggal jelöltünk egy módust, ami a kiinduló SWCNT anyagban is jelen van. Vegyük észre a C₅₉N-der peapod anyag többtől eltérő skáláját.

Raman *shift*-ek felé el van tolódva. Ez lehetőséget ad arra, hogy a külön-külön felvett $C_{59}N$ -der és C_{60} *peapod* anyagok spektrumainak lineáris kombinációjaként állítsuk elő a kevert *peapod* anyag kísérleti spektrumát. Ezt mutatjuk „szimulált” görbeként az 5.9. ábrán. Ehhez a lineáris kombinációban csaknem azonos arányokat használunk, mint a kiinduló, toluolban oldott anyagaink aránya. Ezt azt jelenti, hogy az azafullerén-származék azonos hatásfokkal jut be a nanocsövek belsejébe, mint a C_{60} .

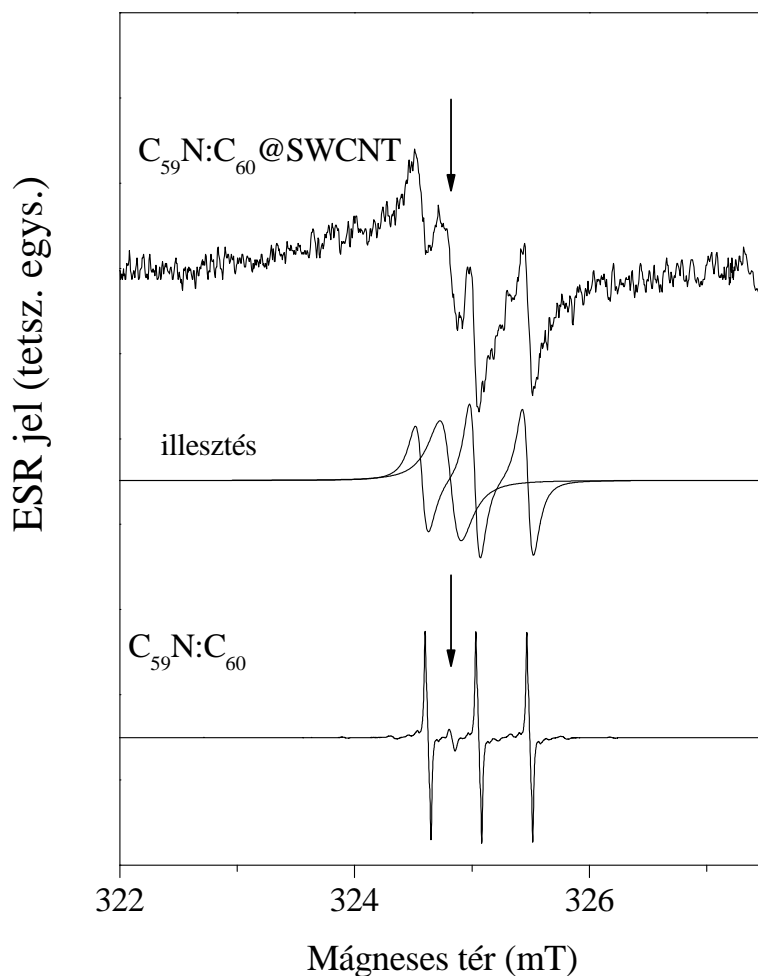
Az egyfalú szén nanocsövek állapotosságának vizsgálata $C_{59}N$ ESR-rel vizsgálva

Miután megmutattuk, hogyan lehet az egyfalú szén nanocsövekbe az azafullerén származékot C_{60} -nal egymástól elválasztva bejuttatni, folytathatjuk a tárgyalást a fellevezetében említett hőkezeléssel. Amint említettük, a hőkezelésnek az a célja, hogy az oldalcsoportot leszakítva szabad gyök $C_{59}N$ monomereket keltsünk a nanocsövek belsejében. A továbbiakban a *peapod* rendszerre kapott ESR eredményeket a $C_{59}N:C_{60}$ híg, szilárd oldatra kapott eredményekkel hasonlítjuk össze, ami egy korábbi publikáció tárgya volt [116]. A kétfajta anyag – az egyik a *peapod* – megkülönböztetéséhez ez utóbbit *kristályos* anyagnak fogjuk hívni.

Az 5.10. ábrán mutatjuk a $(C_{59}N\text{-der}:C_{60})@SWCNT$ *peapod* anyag spektrumát dinamikus vákuumban $600\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő hőkezelés után. Összehasonlításként mutatjuk a kristályos $C_{59}N:C_{60}$ anyag ESR spektrumát is. Ez utóbbi anyag ESR spektrumát korábban úgy értelmeztük, hogy két komponenset tartalmaz: egy triplet és egy szinglet (azaz egyetlen vonalú) komponenset [116]. A triplet komponens forgó $C_{59}N$ monomerekből ered, ahol a párosítatlan elektron és az $I = 1$ magspinű ^{14}N mag hiperfinom kölcsönhatásából származó triplet felhasadást figyelhetjük meg. Az 5.10. ábrán nyíllal jelzett szinglet komponenset úgy azonosítottuk, hogy az kovalensen kötött $C_{59}N-C_{60}$ *heterodimer*-ekből ered. A triplet jel eredete az, hogy a $C_{59}N$ monomer molekulán nagy a párosítatlan elektron elektronsűrűsége a nitrogén helyén, azonban a heterodimerben az elektron sűrűség nagy része a C_{60} -ra koncentrálódik, ezért nem figyelhetünk meg ^{14}N hiperfinom felhasadást.

Látható, hogy a *peapod* anyagra lényegében ugyanilyen, két komponensből álló spektrumot kapunk, csak a részletek különbözőek. Ez azt jelenti, hogy a hőkezelés után az egyfalú szén nanocsövekbe betöltött, egymástól C_{60} molekulákkal elválasztott $C_{59}N$ szabad gyököket figyelünk meg. Az 5.10. ábrán mutatjuk a *peapod* anyagra az ESR jel két komponenssel történő szimulációját.

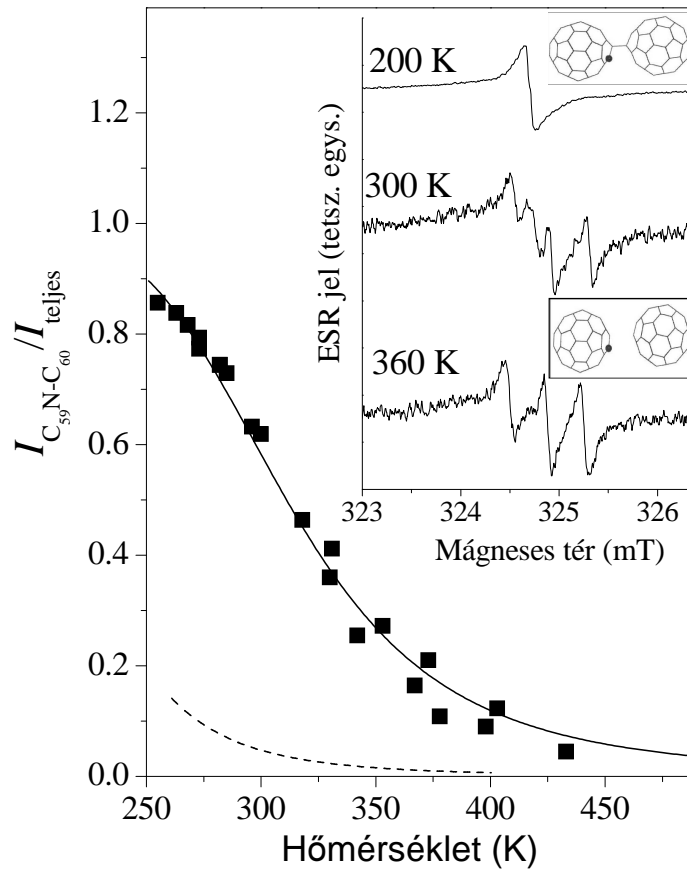
A kétfajta anyag közti különbségek elsősorban a vonalszélességekben ill. a triplet és szinglet jel arányában vannak. A *peapod* anyagban kapott nagyobb vonalszélesség részben a mágneses szennyezők szórt tereitől ered. A forgó monomer és a sztatikus heterodimer jelek arányát a korábbi, kristályos $C_{59}N:C_{60}$ anyagon végzett vizsgálatainkban sikeresen magyaráztuk a kétfajta molekula termikus egyensúlyával. Az derült ki, hogy



5.10. ábra. A $(C_{59}N\text{-}C_{60})@SWCNT$ anyag hőkezelésével kapott és a kristályos $C_{59}N:C_{60}$ anyag szobahőmérsékletű, 9 GHz-en felvett ESR spektruma. A folytonos görbék mutatják a peapod anyagra vonatkozó két komponenset tartalmazó illesztést. Mindkét spektrumon nyíllal jelöltük a heterodimer molekula ESR jelét.

a kétfajta molekula nemcsak energiájában különbözik – mégpedig a kötött heterodimer rendszer alacsonyabb energiájú – hanem a forgási állapotuk különbözősége miatt különböző entrópiával is rendelkeznek. Ez utóbbi értelemszerűen a forgó rendszerre nagyobb. A heterodimer $I_{C_{59}N-C_{60}}/I_{\text{teljes}}$ koncentrációját mutatjuk az 5.11. ábrán. Ezt a mennyiséget úgy lehet meghatározni, hogy a heterodimer ESR jelét elosztjuk a teljes megfigyelt ESR intenzitással, ami értelemszerűen tartalmazza a triplet jel mindhárom vonalának ESR intenzitását. Minden ESR intenzitást a fent mutatott illesztési eljárásból adhatunk meg.

Az 5.11. ábrán látszik, hogy a heterodimer jel dominálja az alacsony hőmérsékletű spektrumot, míg magasabb hőmérsékleten a jele eltűnik. A korábban sikeres modellhez hasonlóan adatainkat a következőképpen illeszthetjük:



5.11. ábra. A $C_{59}N-C_{60}$ kötött heterodimer molekula koncentrációja a $(C_{59}N:C_{60})@SWCNT$ peapod anyagban. Folytonos vonallal mutatjuk a szövegben megadott modell szerinti illesztést a koncentrációra. Szaggatott vonal mutatja ugyanezt a mennyiséget a kristályos $C_{59}N:C_{60}$ anyagra [116] után. Vegyül észre a sokkal nagyobb heterodimer koncentrációt a peapod anyagra. Az ábrabetétben az ESR spektrum hőmérsékletfüggését és az adott hőmérsékleten stabil molekula szerkezetét.

5.2. táblázat. A $C_{59}N-C_{60}$ kötött heterodimer molekula hőmérsékletfüggő intenzitásának leírásához az 5.2. egyenletben használt paraméterek a $C_{59}N:C_{60}$ kristályos és a $(C_{59}N:C_{60})@SWCNT$ peapod anyagban.

	E_a	ΔS
kristályos	2400(600)	11(2)
peapod	2800(200)	9(1)

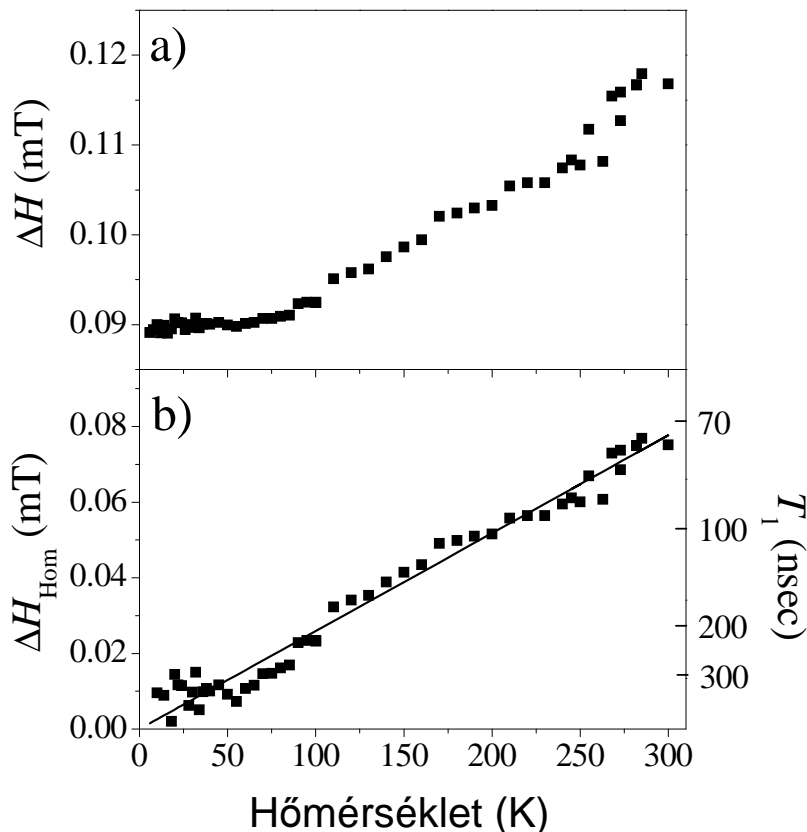
$$\frac{I_{\text{C}_{59}\text{N}-\text{C}_{60}}}{I_{\text{teljes}}} = \frac{1}{1 + e^{(-E_a/T+\Delta S)}} \quad (5.7)$$

itt E_a jelöli a monomer aktivációs energiáját¹², és $\Delta S = S_{\text{monomer}} - S_{\text{heterodimer}}$ a kétfajta molekula között az entrópia különbsége. Az 5.11. ábrán folytonos görbével mutatjuk az adatokra legjobban illeszkedő szimulációt amelyhez a paramétereket az 5.2. táblázatban adjuk meg. Az 5.11. ábrán mutatjuk a kristályos $\text{C}_{59}\text{N}:\text{C}_{60}$ anyagon készült eredményeket szaggatott vonallal, amikhez szintén a táblázatban megadott paramétereket használtuk [116]. A táblázatban megadott adatokból kitűnik, hogy a *peapod*-ban talált nagyobb heterodimer koncentrációt a nagyobb heterodimer kötési energia, és a kisebb entrópia különbség okozza. Az előbbi tényre egyelőre nem tudunk megbízható elméleti megerősítéssel szolgálni. Az utóbbi eredményre az adódik magyarázatul, hogy a *peapod* rendszerben termikus aktivációval kialakuló a monomer C_{59}N és a szintén monomer C_{60} molekulák forgása *nem annyira szabad* mint a kristályos anyagban. Ez azt jelenti, hogy a *peapod*-ban a monomer molekula nem rendelkezik akkor forgási entrópiával mint a kristályos anyagban, ezért kisebb is a kétfajta molekula közti entrópia különbség.

Az ESR technikában – az NMR módszerhez hasonlóan – a lokális elektron spin T_1 spin-rács relaxációs idejének hőmérsékletfüggéséből következtethetünk a spint környezetének elektronikus szerkezetére [76]. Az elektron spin T_1 idejének mérésére lehet időfelbontott ESR módszert használni, vagy T_1 -et meg lehet határozni az ESR vonalszélesség hőmérsékletfüggéséből amennyiben T_1 annyira rövid, hogy mérhető, homogén vonalkiszéledést eredményez. Általában az időfelbontott ESR módszer nem használható 1 μs -nál rövidebb relaxációs idők mérésére. Itt megmutatjuk, hogy esetünkben is ilyen rövid relaxációs időket találunk, ezért csak a homogén vonalkiszéledés meghatározása a járható út.

A homogén vonalkiszéledés meghatározásához szükséges ennek a járuléknak az inhomogén vonalszélességről történő leválasztása. Az 5.12a. ábrán mutatjuk a heterodimer jel hőmérsékletfüggő ΔH , ESR vonalszélességét Lorentz görbével történő illesztésből meghatározva. Amint említettük, a heterodimer jel dominálja az alacsony hőmérsékletű spektrumot ezért ezt a jelet meg lehet mérni a 20-300 K hőmérsékleti tartományban. A vonalszélességnek van egy jól mérhető hőmérsékletfüggő járuléka és alacsony hőmérsékleten $\Delta H_0 = 0.089(2)$ mT maradék vonalszélességhez tart. Ez utóbbi értéket az 50 K alatti ΔH értékek átlagolásával határoztuk meg. Itt jegyezzük meg azt a később fontos tény, hogy a heterodimer ESR jelének alakja a teljes hőmérsékleti tartományban jól leírható egy Lorentz görbével ami azt sugallja, hogy a jel egyenletesen szélesedik ki. A ΔH_{Hom} homogén vonalszélességet a következőképpen kaphatjuk meg:

¹²Ez más szóval a heterodimer kötési energiája.



5.12. ábra. a) A heterodimer jel vonalszélességének hőmérséklet függése. b) A vonalszélesség homogén járulékanak nagysága. A folytonos vonal lineáris illesztést mutat a szövegben tárgyalt paraméterekkel. A homogén vonalszélességhez tartozó T_1 adatokat a jobb tengelyen mutatjuk.

$$\Delta H_{\text{Hom}} = \sqrt{\Delta H^2 - \Delta H_0^2}. \quad (5.8)$$

Az 5.12b. ábrán mutatjuk az 5.8. egyenlettel a kísérleti adatokból meghatározott homogén vonalszélességet és ugyanitt mutatjuk az ebből meghatározott spin-rács relaxációs időt mivel $1/T_1 = \gamma \Delta H_{\text{Hom}}$. Itt $\gamma = 1.761 \cdot 10^{11} (\text{sT})^{-1}$ jelöli az elektron giromágneses állandóját. Az 5.12b. ábráról leolvasható, hogy $1/T_1$ hőmérsékletfüggése figyelemremélhetően lineáris és illeszthető a $(T_1 T)^{-1} = 4.2(2) \cdot 10^4 (\text{sK})^{-1}$ egyenessel amit ugyancsak az 5.12b. ábrán mutatunk. $1/T_1$ lineáris hőmérsékletfüggése azt jelenti, hogy Korringa relaxációt figyelünk meg, tehát az elektron-spinek fémes környezetet azaz véges Fermi felületen lévő állapotsűrűséget érzékelnek [76].

A Korringa relaxáció NMR esetre vonatkozó formuláit az ESR esetre is alkalmazhatjuk, annyi változással, hogy itt az A csatolási állandó nem a hiperfinom kölcsönhatásból, hanem a lokalizált heterodimer és a delokalizált nanocső vezetési elektronok közti kicserélődési kölcsönhatásból ered. Ezt figyelembe véve adódik, hogy:

$$\frac{1}{T_1 T} = \left(\frac{4\pi k_B}{\hbar} \right) A^2 \bar{n}(E_F)^2 \quad (5.9)$$

Ezt felhasználva $A = 11$ meV adódik a csatolási állandóra ha feltesszük, hogy a képletben megjelenő állapotsűrűség közelíthető egy $d \approx 1.4$ nm átmérőjű fémes nanocső *tight-binding* modellben számított $\bar{n}(E_F) = 0.014$ states/eV/atom állapotsűrűségével [51].

Itt lényeges emlékeztetnünk arra, hogy a vonalak hőmérséklet-függetlenségéből egyenletes kiszélesedésre következtettünk. Ez más szóval azt jelenti, hogy a kísérleti adataink kizárják azt, hogy a heterodimer spinek fémes és nem-fémes nanocsövekben is lennének. A kísérleti adataink azt jelentik, hogy *minden* heterodimer spin fémes nanocsőben van. Ennek magyarázatára egyelőre csak spekulatív elképzeléseink vannak. Valószínű, hogy a nanocső kötegekbe rendeződött egyfalú nanocsövek között töltésátadás lép fel, amitől nanocsöveken a Fermi felület eltolódik. Ez adhatna egy véges állapotsűrűséget minden nanocsőre. Hasonló effektust tapasztaltak nanocsőkötegeken végzett transzport (vezetőképesség) mérésekben amikor is minden nanocsövet fémesen vezetőnek találtak [118, 119]. Elmondható, hogy érdekes módon az NMR és ESR méréseinkben is véges fémes jellegű állapotsűrűséget tapasztalunk. A két rendszer ugyan különböző – hiszen NMR-rel a belső nanocsöveket vizsgáljuk, míg ESR-rel a külső nanocső állapotsűrűségét – azonban lehetséges, hogy egy, a nanocső kötegekre általánosabban jellemző jelenséget figyelhetünk meg a mágneses rezonancia módszerekkel. Ennél a megfontolásnál nem szabad elfelejteni, hogy a mágneses rezonancia az egyetlen módszer amivel a Fermi energia környezete kis energia skálán vizsgálható. Az optikai módszerek pl. Raman és optikai abszorpció néhány nagyságrenddel nagyobb energia-skáláról nyújt információt. Ebben az értelemben tehát eredményeink nem mondanak ellent a legtöbb más, spektroszkópiai eredménynek.

Az egyfalú szén nanocsövekbe töltött $C_{59}N$ azafullerénnel végzett kísérleteinket összefoglalva elmondhatjuk, hogy lehetséges a molekulát szabad gyök formájában a nanocső belsejében stabilizálni. Ezzel lényegében elértük a felvázolt kettős célunkat, hiszen ez az anyag lehetőséget teremtett arra, hogy ESR módszerrel vizsgáljuk az egyfalú szén nanocsöveket, másfelől pedig előállítottuk azt a lineáris spin-láncot tartalmazó anyagot, amely – egyelőre még csak spekulációk szintjén – kvantum-számítások elvégzését tenné lehetővé.

6. fejezet

Összefoglalás: tézispontok

Új nanocső szerkezetek előállításával kapcsolatos tézispontok:

1. Kidolgoztam egy új módszert arra, hogyan lehet szobahőmérséklet körüli hőmérsékleteken fullerén-származékokat egyfalú szén nanocsövekbe tölteni. A módszer lényege, hogy szerves oldószerekben oldott fulleréneket és nyitott egyfalú szén nanocsövek szuszpenzióját kezeljük ultrahangos fürdőben. Ezzel a módszerrel előállítottam az $(N@C_{60}:C_{60})@SWCNT$ anyagot, azaz a C_{60} fullerénbe zárt atomi nitrogén és C_{60} fullerén híg keverékét nanocsőbe töltve. Ennek ESR vizsgálatakor megállapítottam, hogy az ESR vonalak inhomogéen kiszélesednek ami az egyfalú szén nanocsövek környezetében található szórt mágneses terek jelenlétére utal [101].
2. Azafullerén, $C_{59}N$ származékot, „4-hidroxi-3,5-dimetil-fenil-hidroazafullerént” tartalmazó egyfalú szén nanocsöveket állítottam elő. Nagyfelbontású elektronmikroszkóp és Raman spektroszkópia felhasználásával megmutattam, hogy az azafullerén származék valóban a szén nanocsövek belsejét foglalja el. Előállítottam ezen anyag olyan módosulatát, ahol az azafullerén származék molekuláit egymástól C_{60} fullerének választják el. Megmutattam, hogy az azafullerén származék és C_{60} azonos valószínűséggel jut be az egyfalú szén nanocsövek belsejébe [102].
4. Kétfalú szén nanocsövekben belső nanocsöveket állítottam elő a külső, „gazda” nanocsőbe beletöltött fullerénekből úgy, hogy a belső szén nanocsövek átmérőjének eloszlása kontrollált. Ehhez megmutattam, hogy a belső nanocsövek átmérőjének eloszlása követi a külső, „gazda” nanocsövek átmérőjének eloszlását valamint azt, hogy a „gazda” nanocsöveken lévő lyukak – melyek jelenléte elengedhetetlen a fullerének betöltéséhez – hőkezeléssel átmérő szelektíven bezárhatóak. Ennek megfelelően a kiinduló „gazda” nanocsövek átmérőjének megválasztásával [89] valamint a „gazda” nanocsöveken lévő lyukak hőkezeléssel történő átmérőszelektív

bezárásával érhető el a belső nanocsövek növesztése az átmérőjük eloszlásának kontrollálásával [96].

4. Egyfalú szén nanocsöveket állítottam elő úgy, hogy csak a szén nanocsövek vannak a szén ^{13}C izotópjával dúsítva. Ezt úgy értem el, hogy egyfalú „gazda” szén nanocsövekbe ^{13}C izotóppal dúsított fulleréneket töltöttem, majd ezek hőkezelésével ^{13}C izotóppal dúsított belső nanocsöveket hoztam létre. Megmutattam, hogy a belső nanocsövek előállításánál nem történik a két nanocső fal között szén kicserélődés. Ezért az előállított kétfalú nanocső egyedi szerkezetű, mivel a belső nanocső ^{13}C izotóppal dúsított, míg a külső nanocső természetes szén tartalmaz. Megmutattam, hogy ezen anyagon végzett Raman spektroszkópia használatával egyértelműen azonosítható a belső nanocsövek rezgési módusa, melyek korábban nem voltak egyértelműen megfigyelhetők [45].

Szén nanocsöveken végzett Raman spektroszkópiával kapcsolatos tézispontok:

5. Magyarázatot adtam arra, hogy miért olyan keskenyek a kétfalú nanocsövek belső nanocsöveinek radiális lélegző Raman módusai a normál egyfalú nanocsövek hasonló módusainak vonalszélességeihez képest. Megmutattam, hogy a belső nanocsöveknek ez a tulajdonsága onnan ered, hogy az első szomszédjuk, azaz a külső nanocső kiralitása néhány jól meghatározott értéket vehet fel és az így kapott módusok a külső-belső nanocső kölcsönhatás miatt egymástól jól elkülönülnek. Ezzel szemben, az egyfalú szén nanocsöveket a nanocső-kötegekben véletlenszerű kiralitású elsőszomszédok veszik körbe, ami a rezgési módusok inhomogén kiszélesedéséhez vezet. E megállapítás fontosságát az adja, hogy a kétfalú nanocsövekben lévő belső nanocsöveken végzett mérésekből az egyfalú nanocsövek rezgési spektrumának egy fontos tulajdonságát tisztáztam. Ezzel egyben azt is megmutattam, hogy a belső nanocsövek nem tartalmaznak a normál egyfalú nanocsöveknél kevesebb rácshibát szemben a korábbi irodalomban közölt eredményekkel [87].
6. Értelmeztem a kétfalú nanocsövekben a belső nanocsövek radiális lélegző Raman módusainak spektrumát. Ehhez ezen anyag lézer gerjesztési energia függő, ún. Raman-térképét határoztam meg. Megmutattam, hogy a nagyszámú belső nanocső radiális lélegző Raman módus onnan ered, hogy egy adott kiralitású belső nanocső több különböző kiralitású külső nanocsőben lehet jelen. A különböző nanocső fal-nanocső fal távolságok miatt az ugyanolyan kiralitású belső nanocsövek rezgési energiája különböző aszerint, hogy mekkora átmérőjű külső nanocsőben vannak jelen [85].
7. Meghatároztam az optikai átmeneti energia és optikai gerjesztések csillapítási paraméterének hőmérsékletfüggését a belső nanocsövekre. Ehhez a hőmérsékletfüggő

Raman-térképet értékeltem ki a rezonáns Raman erősítés elmélet keretében. A kapott eredményt összehasonlítva normál egyfalú nanocsöveken elvégzett azonos mérések eredményével megmutattam, hogy az egyfalú nanocsövekre az optikai átmenetek inhomogénean kiszélesednek a véletlenszerű elsősomszédok között fellépő kölcsönhatások miatt. Ezzel szemben, a belső nanocsövekre az optikai átmeneti energiák sokkal jobban meg vannak határozva. Ez azért fontos, mert a belső nanocsövek vizsgálatából derítettem fényt az egyfalú nanocsövek egyik tulajdonságára, ami ezen anyagok opto-elektronikai alkalmazhatósága miatt is igen fontos. A csillapítási paraméter hőmérsékletfüggő járulékát azonosnak találtam a belső- és normál egyfalú nanocsövekre [88].

Szén nanocsövek mágneses rezonancia vizsgálataival kapcsolatos tézispontok:

8. NMR módszerrel vizsgáltam azokat a kétfalú nanocsöveket, melyek ^{13}C izotóppal dúsított belső nanocsöveket tartalmaznak. Megmutattam, hogy a mintában található ^{13}C izotóp mennyisége megfelel annak amit a mintakészítés során várunk, ami az első makroszkópikus meghatározása a nanocsőbe töltött fullerének mennyiségének. Megmutattam, hogy ezen mintákon mért NMR jel nominálisan a belső nanocsövektől ered. A belső nanocsövek NMR spektrumáról megmutattam, hogy különbözik az egyfalú nanocsövek NMR spektrumától abban hogy más a kémiai *shift*-je és más a vonalszélessége is. Az utóbbi megfigyelést a kis átmérőjű szén nanocsöveken a görbület nagy eloszlása okozza [45].
9. Meghatároztam a ^{13}C izotóppal dúsított belső nanocsövek hőmérséklet és mágneses tér függő spin-rács relaxációs idejét. Megmutattam, hogy a belső nanocsövek relaxációs ideje meglepően homogén és fémes jellegű állapotsűrűséget mutat 100 K fölötti hőmérsékleteken, szemben azzal a várakozással, hogy fémes és szigetelő állapotok keverékét találjuk. Alacsonyabb hőmérsékleteken egy, a spin gerjesztések energia-spektrumában lévő tiltott sáv létezésére utaló relaxációt figyeltem meg. Ezt Fermi folyadék elméletben értelmeztem feltételezve, hogy a fémes belső nanocsövek állapotsűrűségében a Fermi-felület közelében egy alacsony energiájú tiltott sáv van jelen [46].
10. Megmutattam, hogy az egyfalú szén nanocsövekbe töltött, a 2. tézispontban bemutatott azafullerén származék hőkezelés hatására elbomlik és az egyfalú szén nanocső belsejében a C_{59}N szabad gyökből eredő párosítatlan elektronokat figyelhetünk meg ESR spektroszkópiával. Ha az azafulleréneket egymástól C_{60} fullerénnel választjuk el, akkor kötött $\text{C}_{59}\text{N}-\text{C}_{60}$ *heterodimer* molekulákat figyelhetünk meg, amelyek száma termikus egyensúlyban van az energetikailag kedvezőtlenebb, azonban a forgási entrópiával rendelkező monomer C_{59}N molekulákkal. [100].

11. Meghatároztam az egyfalú szén nanocsövekbe töltött $C_{59}N-C_{60}$ *heterodimer* hőmérsékletfüggő spin-rács relaxációs idejét a hőmérsékletfüggő ESR vonalszélesség homogén járulékából. Megmutattam, hogy a *heterodimer* spin-rács relaxációja – az NMR technikával analóg módon – a vele kölcsönható „gazda” nanocsövek állapotsűrűségére érzékeny. A spin-rács relaxáció hőmérsékletfüggéséről megmutattam, hogy a 20-300 K hőmérsékleti tartományban a követi a Korringa relaxációt, azaz a „gazda” nanocsöveken véges, fémes jellegű állapotsűrűség jelenlétét bizonyítja [100].

Összefoglaló tevékenységgel kapcsolatos tézispontok:

12. A kutatómunka eredményét 3 összefoglaló munkában jelentettem meg [120–122]. Ebből két közlemény könyvfejezet, a Springer és Nova kiadók gondozásában jelent meg. A három összefoglaló munkából kettőnek egyetlen szerzője vagyok. A teljes összefoglaló munkásság 105 nyomtatott oldalt tesz ki.

Hivatkozások

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y.W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39:1098–1101, 1977.
- [2] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B*, 64:189–193, 1986.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [4] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamalia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, and F. A. Thiel. Conducting films of C_{60} and C_{70} by alkali-metal doping. *Nature*, 350:320–322, 1991.
- [5] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic-structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, 39:4828–4830, 1989.
- [6] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 2004.
- [8] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman. Solid C_{60} : a new form of carbon. *Nature*, 347:354, 1990.
- [9] Mihály Beck. A fullerének felfedezésének története. *Debreceni Szemle*, 5:481–493, 1997.
- [10] István László. A C_{60} molekula megtalálásának heurisztikai vizsgálata. *Természet Világa*, 129:199–201, 1998.
- [11] M. Monthieux and V. L. Kuznetsov. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44:1621–1624, 2006.
- [12] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363:603–605, 1993.
- [13] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. DeVries, G. Gorman, Savoy R., and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363:605, 1993.

- [14] L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn. Fisic. Chim.*, 26:88–95, 1952.
- [15] Philip Ball. Roll up for the revolution. *Nature*, 414:142–144, 2001.
- [16] A. N. Obraztsov, I. Pavlovsky, A. P. Volkov, E. D. Obraztsova, A. L. Chuvilin, and V. L. Kuznetsov. Aligned carbon nanotube films for cold cathode applications. *J. Vac. Sci. Techn. B*, 18:1059–1063, 2000.
- [17] G. Z. Yue, Q. Qiu, B. Gao, Y. Cheng, J. Zhang, H. Shimoda, S. Chang, J. P. Lu, and O. Zhou. Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode. *Appl. Phys. Lett.*, 81:355–368, 2002.
- [18] J. H. Hafner, C. L. Cheung, and C. M. Lieber. Growth of nanotubes for probe microscopy tips. *Nature*, 398:761, 1999.
- [19] Adrian Bachtold, Peter Hadley, Takeshi Nakanishi, and Cees Dekker. Logic circuits with carbon nanotube transistors. *Science*, 294:1317–1320, 2001.
- [20] Ferenc Simon. Eljuthatunk-e nanolétrán a Holdra? *Interpressz Magazin*, 26:12–17, 2006.
- [21] W. Harneit, C. Meyer, A. Weidinger, D. Suter, and J. Twamley. Architectures for a spin quantum computer based on endohedral fullerenes. *Phys. St. Solidi B*, 233:453–461, 2002.
- [22] R. Egger and A. O. Gogolin. Effective low-energy theory for correlated carbon nanotubes. *Nature*, 79:50825085, 1997.
- [23] K. P. Bohnen, R. Heid, H. J. Liu, and C. T. Chan. Lattice Dynamics and Electron-Phonon Interaction in (3,3) Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 93:245501–1–4, 2004.
- [24] D. Connétable, G.-M. Rignanese, J.-C. Charlier, and X. Blase. Room Temperature Peierls Distortion in Small Diameter Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 94:015503–1–4, 2005.
- [25] Sander J. Tans, Michel H. Devoret, Hongjie Dai, Andreas Thess, Richard E. Smalley, L. J. Geerligs, and Cees Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386:474 – 477, 1997.
- [26] C.L. Kane and E.J. Mele. Ratio Problem in Single Carbon Nanotube Fluorescence Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 90:207401–1–4, 2003.
- [27] M. Bockrath, D. H. Cobden, Jia Lu, Rinzler A. G., R. E. Smalley, L. Balents, and P. L. McEuen. Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes. *Nature*, 397:598 – 601, 1999.

- [28] H. Ishii, H. Kataura, H. Shiozawa, H. Yoshioka, H. Otsubo, Y. Takayama, T. Miyahara, S. Suzuki, Y. Achiba, M. Nakatake, T. Narimura, M. Higashiguchi, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi. Direct observation of Tomonaga-Luttinger-liquid state in carbon nanotubes at low temperatures. *Nature*, 426:540–544, 2003.
- [29] H. Rauf, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink, and H. Kataura. Transition from a Tomonaga-Luttinger Liquid to a Fermi Liquid in Potassium-Intercalated Bundles of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 93:096805–1–4, 2004.
- [30] Feng Wang, Gordana Dukovic, , Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons. *Science*, 308:838–841, 2005.
- [31] Brian W. Smith, Marc Monthieux, and David E. Luzzi. Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes. *Nature*, 396:323–324, 1998.
- [32] B. W. Smith, M. Monthieux, and D.E. Luzzi. Carbon nanotube encapsulated fullerenes: a unique class of hybrid materials. *Chem. Phys. Lett.*, 315:31–36, 1999.
- [33] H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, Y. Achiba, and W. Krätschmer. High-yield fullerene encapsulation in single-wall carbon nanotubes . *Synthetic Met.*, 121:1195–1196, 2001.
- [34] B. W. Smith and D.E. Luzzi. Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis. *Chem. Phys. Lett.*, 321:169–174, 2000.
- [35] S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka, and S. Iijima. Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 337:48–54, 2001.
- [36] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, H. Kataura, and Y. Achiba. Detailed analysis of the mean diameter and diameter distribution of single-wall carbon nanotubes from their optical response. *Phys. Rev. B*, 66:045411–1–8, 2002.
- [37] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [38] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.*, 108:1175–1204, 1957.
- [39] L. C. Hebel and C. P. Slichter. Nuclear Spin Relaxation in Normal and Superconducting Aluminum. *Phys. Rev.*, 113:1504 – 1519, 1959.
- [40] H. Alloul, P. Mendels, G. Collin, and P. Monod. ⁸⁹Y NMR Study of the Pauli Susceptibility of the CuO₂ Planes in YBa₂Cu₃O_{6+x}. *Phys. Rev. Lett.*, 61:746 – 749, 1988.

-
- [41] Y. Fagot-Revurat, M. Horvatic, C. Berthier, P. Ségransan, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi. NMR Evidence for a Magnetic Soliton Lattice in the High-Field Phase of CuGeO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 77:1861 – 1864, 1996.
- [42] A. Jánossy, N. Nemes, T. Fehér, G. Oszlányi, G. Baumgartner, and L. Forró. Antiferromagnetic Resonance in the Linear Chain Conducting Polymers RbC_{60} and CsC_{60} . *Phys. Rev. Lett.*, 79:2718 – 2721, 1997.
- [43] X.-P. Tang, A. Kleinhammes, H. Shimoda, L. Fleming, K. Y. Bennoune, S. Sinha, C. Bower, O. Zhou, and Y. Wu. Electronic Structures of Single-Walled Carbon Nanotubes Determined by NMR. *Science*, 288:492, 2000.
- [44] C. Goze-Bac, S. Latil, P. Lauginie, V. Jourdain, J. Conard, L. Duclaux, A. Rubio, and P. Bernier. Magnetic interactions in carbon nanostructures. *Carbon*, 40:1825–1842, 2002.
- [45] F. Simon, Ch. Kramberger, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, V. Zólyomi, J. Kürti, P. M. Singer, and H. Alloul. Isotope Engineering of Carbon Nanotube Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 95:017401–1–4, 2005.
- [46] P. M. Singer, P. Wzietek, H. Alloul, F. Simon, and H. Kuzmany. NMR Evidence for Gapped Spin Excitations in Metallic Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95:236403–1–4, 2005.
- [47] J.-P. Salvetat, T. Fehér, C. L’Huillier, F. Beuneu, and L. Forró. Anomalous electron spin resonance behavior of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 72:075440–1–6, 2005.
- [48] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, Ch. Kramberger, Ch. Schaman, T. Pichler, H. Kataura, Y. Achiba, J. Kürti, and V. Zólyomi. Unusual High Degree of Unperturbed Environment in the Interior of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90:225501–1–4, 2003.
- [49] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1579.1581, 1992.
- [50] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel T. Colbert, Gustavo E. Scuseria, David Tománek, John E. Fischer, and Richard E. Smalley. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science*, 273:483–487, 1996.
- [51] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and Ph. Avouris. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2001.
- [52] J. W. G. Wildör, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391:59–62, 1998.

- [53] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Met.*, 103:2555–2558, 1999.
- [54] Valentin N. Popov. Curvature effects on the structural, electronic and optical properties of isolated single-walled carbon nanotubes within a symmetry-adapted non-orthogonal tight-binding model. *New J. Phys.*, 6:17, 2004.
- [55] V. Zólyomi and J. Kürti. First-principles calculations for the electronic band structures of small diameter single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 70:085403–1–8, 2004.
- [56] George Grüner. *Density waves in solids*. Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [57] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. P. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley. . *Science*, 297:593, 2002.
- [58] Sergei M. Bachilo, Michael S. Strano, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, Richard E. Smalley, and R. Bruce Weisman. Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 298:2361–2366, 2002.
- [59] F. Borondics, K. Kamarás, M. Nikolou, D. B. Tanner, Z. H. Chen, and A. G. Rinzler. Charge dynamics in transparent single-walled carbon nanotube films from optical transmission measurements. *Phys. Rev. B*, 74:045431–1–6, 2006.
- [60] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau. Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence. *Phys. Rev. B*, 72:241402, 2005.
- [61] Flavio Plentz, Henrique B. Ribeiro, Ado Jorio, Marcos A. Pimenta, and Michael S. Strano. Direct Experimental Evidence of Exciton-Phonon Bound States in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95:247401, 2005.
- [62] Yuhei Miyauchi and Shigeo Maruyama. Identification of excitonic phonon sideband by photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon-13 nanotubes. *Phys. Rev. B*, 74:035415–1–7, 2006.
- [63] Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, Lorin X. Benedict, and Steven G. Louie. Excitonic Effects and Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 92:077402–1–4, 2004.
- [64] Vasili Perebeinos, J. Tersoff, and Phaedon Avouris. Scaling of Excitons in Carbon Nanotubes. *Phys. Phys. Lett.*, 92:257402–1–4, 2004.
- [65] Vasili Perebeinos, J. Tersoff, and Phaedon Avouris. Effect of Exciton-Phonon Coupling in the Calculated Optical Absorption of Carbon Nanotubes. *Phys. Phys. Lett.*, 94:027402–

- 1–4, 2005.
- [66] H. Kuzmany. *Solid-State Spectroscopy, An Introduction*. Springer Verlag, Berlin, 1998.
- [67] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, 1996.
- [68] U. J. Kim, X. M. Liu, C. A. Furtado, G. Chen, R. Saito, J. Jiang, M. S. Dresselhaus, and P. C. Eklund. Infrared-Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95:157402–1–4, 2005.
- [69] C. Thomsen and S. Reich. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 85:5214–5217, 2000.
- [70] J. Kürti, G. Kresse, and H. Kuzmany. First-principles calculations of the radial breathing mode of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 58:R8869–R8872, 1998.
- [71] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 61:2981–2990, 2000.
- [72] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta. Optical Transition Energies for Carbon Nanotubes from Resonant Raman Spectroscopy: Environment and Temperature Effects. *Phys. Rev. Lett.*, 93:147406, 2004.
- [73] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, and C. Thomsen. Chirality Distribution and Transition Energies of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 93:177401, 2004.
- [74] Ge. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Grüneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters. *Appl. Phys. Lett.*, 85:5703–5705, 2004.
- [75] A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, and R. Saito. Resonance Raman spectroscopy (n, m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71:075401, 2005.
- [76] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, New York, 3rd ed. 1996 edition, 1989.
- [77] A. S. Claye, N. M. Nemes, A. Jánossy, and J. E. Fischer. Structure and electronic properties of potassium-doped single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 62:4845–4848 (R), 2000.
- [78] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tománek. Microscopic Formation Mechanism of Nanotube

- Peapods. *Phys. Rev. Lett.*, 88:185502, 2002.
- [79] M. Melle-Franco, H. Kuzmany, and F. Zerbetto. Mechanical interaction in all-carbon peapods. *J. Phys. Chem. B*, 109:6986–6990, 2003.
- [80] Y. Zhao, B. I. Yakobson, and R. E. Smalley. Dynamic Topology of Fullerene Coalescence. *Phys. Rev. Lett.*, 88:185501–1–4, 2002.
- [81] S. W. Han, M. Yoon, S. Berber, N. Park, E. Osawa, J. Ihm, and D. Tománek. Microscopic mechanism of fullerene fusion. *Phys. Rev. B*, 70:113402–1–4, 2004.
- [82] Masatoshi Abe, Hiromichi Kataura, Hiroshi Kira, Takeshi Kodama, Shinzo Suzuki, Yohji Achiba, Ken-ichi Kato, Masaki Takata, Akihiko Fujiwara, Kazuyuki Matsuda, and Yutaka Maniwa. Structural transformation from single-wall to double-wall carbon nanotube bundles. *Phys. Rev. B*, 68:041405(R), 2003.
- [83] H. Kuzmany, W. Plank, M. Hulman, Ch. Kramberger, A. Grüneis, Th. Pichler, H. Peterlik, H. Kataura, and Y. Achiba. Determination of SWCNT diameters from the Raman response of the radial breathing mode. *Eur. Phys. J. B*, 22(3):307–320, 2001.
- [84] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, C. Kramberger, T. Pichler, X. Liu, M. Knupfer, J. Fink, H. Kataura, Y. Achiba, B. W. Smith, and D. E. Luzzi. Analysis of the concentration of C₆₀ fullerenes in single wall carbon nanotubes. *Appl. Phys. A*, 76(4):449–455, 2003.
- [85] R. Pfeiffer, F. Simon, H. Kuzmany, and V. N. Popov. Fine structure of the radial breathing mode of double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 72:161404–1–4, 2005.
- [86] R. Pfeiffer, Ch. Kramberger, F. Simon, H. Kuzmany, V. N. Popov, and H. Kataura. Interaction between concentric Tubes in DWCNTs. *Eur. Phys. J. B*, 42:345–350, 2004.
- [87] F. Simon, Á. Kukovecz, Z. Kónya, R. Pfeiffer, and H. Kuzmany. Highly defect-free inner tubes in CVD prepared double wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 413:506–511, 2005.
- [88] F. Simon, R. Pfeiffer, and H. Kuzmany. Temperature dependence of the optical excitation lifetime and band gap in chirality assigned semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 74:212411(R)–1–4, 2006.
- [89] F. Simon, Á. Kukovecz, C. Kramberger, R. Pfeiffer, F. Hasi, H. Kuzmany, and H. Kataura. Diameter selective characterization of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71:165439–1–5, 2005.
- [90] V. Zólyomi, Á. Ruzsnyák, J. Kürti, Á. Gali, F. Simon, H. Kuzmany, Á Szabados, and P. R. Surj án. Semiconductor-to-metal transition of double walled carbon nanotubes induced by inter-shell interaction. *Phys. Stat. Sol.*, 243:3476–3479, 2006.

-
- [91] R. M. Martin and L. M. Falicov. *Resonance Raman scattering*, page 79. Springer, Berlin, 1983.
- [92] Nachiket R. Raravikar, Pawel Keblinski, Apparao M. Rao, Mildred S. Dresselhaus, Linda S. Schadler, and Pulickel M. Ajayan. Temperature dependence of radial breathing mode Raman frequency of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 66:235424–1–9, 2002.
- [93] S. B. Cronin, Y. Yin, A. Walsh, R. B. Capaz, A. Stoyarov, P. Tangney, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, and M. Tinkham. Temperature dependence of the Optical Transition Energies of Carbon Nanotubes: The Role of Electron-Phonon Coupling and Thermal Expansion. *Phys. Rev. Lett.*, 96:127403–1–4, 2006.
- [94] M. Machón, S. Reich, J. Maultzsch, P. Ordejón, and C. Thomsen. The strength of the radial-breathing mode in single-walled carbon nanotubes. In *Proceedings of the IWEPNM*, 2004. in print.
- [95] Ch. Kramberger, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, V. Zólyomi, and J. Kürti. Assignment of chiral vectors in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 68:235404, 2003.
- [96] F. Hasi, F. Simon, and H. Kuzmany. Reversible Hole Engineering for Single-Wall Carbon Nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechn.*, 5:1785–1791, 2005.
- [97] V. Zólyomi, F. Simon, Á. Ruzsnyák, R. Pfeiffer, H. Peterlik, H. Kuzmany, and J. Kürti. Inhomogeneity of ^{13}C isotope distribution in isotope engineered carbon nanotubes: Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 75:195419–1–8, 2007.
- [98] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, F. Simon, S. N. Bokova, and E. Obraztsova. Resonance Raman scattering from phonon overtones in double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71:155409–1–8, 2005.
- [99] A. J. Stone and D. J. Wales. Theoretical-studies of icosahedral C_{60} and some related species. *Chem. Phys. Lett.*, 128:501–503, 1986.
- [100] F. Simon, H. Kuzmany, B. Náfrádi, T. Fehér, L. Forró, F. Fülöp, A. Jánossy, A. Rockenbauer, L. Korecz, F. Hauke, and A. Hirsch. Magnetic fullerenes inside single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 97:136801–1–4, 2006.
- [101] F. Simon, H. Kuzmany, H. Rauf, T. Pichler, J. Bernardi, H. Peterlik, L. Korecz, F. Fülöp, and A. Jánossy. Low temperature fullerene encapsulation in single wall carbon nanotubes: synthesis of $\text{N@C}_{60}\text{@SWCNT}$. *Chem. Phys. Lett.*, 383:362–367, 2004.
- [102] F. Simon, H. Kuzmany, J. Bernardi, F. Hauke, and A. Hirsch. Encapsulating C_{59}N

- azafullerene derivatives inside single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 44:1958–1962, 2006.
- [103] M. A. L. Marques, M. d’Avezac, and F. Mauri. Magnetic response of carbon nanotubes from ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 73:125433–1–6, 2006.
- [104] J. Kürti, V. Zólyomi, M. Kertész, and S. Guanyu. The geometry and the radial breathing mode of carbon nanotubes: beyond the ideal behaviour. *New. J. Phys.*, 5:125, 2003.
- [105] V. Brouet, H. Alloul, S. Garaj, and L. Forró. ^{13}C Magic-Angle-Spinning NMR Study of the Electronic Properties of the AC_{60} Polymers ($A=\text{K,Rb,Cs}$). *Phys. Rev. Lett.*, 76:2922–2925, 1996.
- [106] T. Moriya. The Effect of Electron-Electron Interaction on the Nuclear Spin Relaxation in Metals. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 18:516, 1963.
- [107] T. Almeida Murphy, Th. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, and J.-M. Spaeth. *Phys. Rev. Lett.*, 77:1075, 1996.
- [108] B. Pietzak, M. Waiblinger, T.A. Murphy, A. Weidinger, M. Hohne, E. Dietel, and A. Hirsch. Buckminsterfullerene C_{60} : a chemical Faraday cage for atomic nitrogen. *Chem. Phys. Lett.*, 279:259, 1997.
- [109] M. Waiblinger, K. Lips, W. Harneit, A. Weidinger, E. Dietel, and A. Hirsch. Thermal stability of the endohedral fullerenes N@C_{60} , N@C_{70} , and P@C_{60} . *Phys. Rev. B*, 64:159901–1–4, 2001.
- [110] M. Yudasaka, K. Ajima, K. Suenaga, T. Ichihashi, A. Hashimoto, and S. Iijima. Nano-extraction and nano-condensation for C_{60} incorporation into single-wall carbon nanotubes in liquid phases. *Chem. Phys. Lett.*, 380:42–46, 2003.
- [111] A. N. Khlobystov, D. A. Britz, J. W. Wang, S. A. O’Neil, M. Poliakoff, and G. A. D. Briggs. Low temperature assembly of fullerene arrays in single-walled carbon nanotubes using supercritical fluids. *J. Mat. Chem.*, 14:2852–2857, 2004.
- [112] J. C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. Gonzalez, and F. Wudl. Isolation of the Heterofullerene C_{59}N as Its Dimer $(\text{C}_{59}\text{N})_2$. *Science*, 269:1554–1556, 1995.
- [113] J. C. Hummelen, C. Bellavia-Lund, and F. Wudl. *Heterofullerenes*, volume 199, page 93. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999.
- [114] M. J. Butcher, F. H. Jones, P. H. Beton, P. Moriarty, B. N. Cotier, M. D. Upward, K. Prassides, K. Kordatos, N. Tagmatarchis, F. Wudl, V. Dhanak, T. K. Johal, C. Crotti, C. Comincioli, and C. Ottaviani. C_{59}N Monomers: Stabilization through Immobilization. *Phys. Rev. Lett.*, 83:3478–3481, 1999.

- [115] F. Fülöp, A. Rockenbauer, F. Simon, S. Pekker, L. Korecz, S. Garaj, and A. Jánossy. Azafullerene $C_{59}N$, a Stable Free Radical Substituent in Crystalline C_{60} . *Chem. Phys. Lett.*, 334:223, 2001.
- [116] A. Rockenbauer, G. Csányi, F. Fülöp, S. Garaj, L. Korecz, R. Lukács, F. Simon, L. Forró, S. Pekker, and A. Jánossy. Electron delocalization and dimerization in solid $C_{59}N$ doped C_{60} fullerene. *Phys. Rev. Lett.*, 94:066603, 2005.
- [117] A. Hirsch and B. Nuber. Nitrogen heterofullerenes. *Acc. Chem. Res.*, 32:795–804, 1999.
- [118] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff, and Ph. Avouris. Ambipolar Electrical Transport in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Phys. Lett.*, 87:256805–1–4, 2001.
- [119] M. Radosavljevic, J. Lefebvre, and A. T. Johnson. High-field electrical transport and breakdown in bundles of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 64:241307–1–4, 2001.
- [120] F. Simon, R. Pfeiffer, C. Kramberger, M. Holzweber, and H. Kuzmany. *The Raman response of double wall carbon nanotubes in "Applied Physics of Carbon Nanotubes"*, S. V. Rotkin and S. Subramoney eds., pages 203–224. Springer New York, 2005.
- [121] F. Simon. Studying carbon nanotubes through encapsulation: from optical methods till magnetic resonance. *J. Nanosci. and Nanotechn.*, 7:1197–1220, 2007.
- [122] F. Simon. *Recent advances in the electronic and vibrational studies of carbon nanotubes using fullerenes as local probes in "Progress in Fullerene Research"*, ed. Milton Lang, pages 145–203. Nova Science Publishers, 2007.