

SZAKDOLGOZAT

Szén nanostruktúrák mikrohullámú ellenállásának vizsgálata

Ecsenyi Szilárd

Témavezető: Simon Ferenc egyetemi tanár BME Fizikai Intézet Fizika Tanszék

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

2012

Tartalomjegyzék

1.	Bev	rezetés	5	
2.	A sz	zén nanostruktúrák általános jellemzői	7	
	2.1.	Fullerének	8	
	2.2.	Grafén	9	
	2.3.	Szén nanocsövek	11	
3.	Vizs	sgálati módszerek	15	
	3.1.	Elektronspin-rezonancia spektroszkópia (ESR)	15	
	3.2.	Mikrohullámú ellenállásmérés	16	
		3.2.1. Cavity pulsed	18	
		3.2.2. Cavity sweep	18	
		3.2.3. Cavity read	20	
4.	4. A mérés ismertetése 25			
	4.1.	Gyakorlati megvalósítás	25	
	4.2.	Mérési eredmények	29	
		4.2.1. A KC_{60} mikrohullámú ellenállása	29	
		4.2.2. Szén nanocsövek mikrohullámú ellenállása	31	

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm szüleimnek, hogy segítségemre voltak az életszemléletem kialakításában és biztosították a lehetőséget a továbbtanulásomhoz.

Mindenekelőtt szeretném kifejezni hálámat Simon Ferencnek, a témavezetőmnek, aki amellett, hogy megismertetett a kísérleti fizika legapróbb részleteivel és készségesen elmagyarázott minden szükséges ismeretet, olyan tapasztalatokhoz is hozzájuttatott, melyek a későbbiekben való boldogulásom forrásai lehetnek. Mindezek nélkül e szakdolgozat nem készült volna el.

Továbbá köszönettel tartozom bérma apámnak, Raics Péternek, aki tanácsaival megerősített elhatározásaimban. Hálás vagyok tanáraimnak is, akik mindig nagylelkűen válaszoltak kérdéseimre a tanórákon kívül is, mindemellett köszönetet mondok Szirmai Péternek és Gyüre Balázsnak, akik a labori tevékenységekben többször is a segítségemre voltak.

Végezetül szeretném megköszönni Kabály Enikőnek és Tófalusi Péternek, hogy állhatatos munkájukkal és rendkívüli elszántsággal rávezettek a fizika tudományának ösvényére.

1. fejezet

Bevezetés

A nanotechnológia a modern fizika egyik legdinamikusabban fejlődő ága. Ugyanúgy jelenti azoknak a fizikai, kémiai és biológiai rendszereknek az előállítását és alkalmazását, amelyek nagysága egy atom vagy egy molekula méretével vethető össze, mint az így kapott parányi struktúrák beépítését nagyobb rendszerekbe.

A néhány évtizede létező tudományterület már számos meglepetéssel szolgált, és az új kvantummechanikai, alacsony dimenziójú rendszerek még további, meghatározó jelenségek felfedezését ígérik, amelyek később tömegesen elterjedhetnek, ahogy visszamenőleg látjuk a GMR jelenség [1] uralkodó számítástechnikai alkalmazásának példáján. Már most is látszanak ennek jelei, elég az önszerveződés lehetőségeinek mind teljesebb feltárására gondolnunk vagy éppen a THz-es tartományokat sem kizáró transzportfolyamatokra.

Ugyanakkor teljes potenciáljuk még nem ismert, így egy intenzív alapkutatás szükséges a jövőben is. Noha az újszerűség miatt a költséghatékony technikai realizáció várat magára, a sorra fölfedezett, egyedülálló tulajdonságokkal bíró nanostruktúrák mindenképp bizakodásra adnak okot, hiszen az alkalmazási lehetőségek nemcsak, hogy hihetetlenül széles spektrumot ölelnek föl, de sokkal kedvezőbb minőséget is ígérnek [2]; akár az energiahatékonyságot tekintjük (akkumulátorok elektródái, napelemek reflexiós felülete) akár a sebességet (nanodiódák, kvantumszámítógépek) vagy akár különféle fogyasztói igényeket (gázdetektorok, LCD kijelzők, szűrőberendezések). A mikroelektronikai termékfejlesztésben az egyes elemek méretének csökkenésére világosan és egyértelműen utal Moore törvénye.

Sajnos a nanométeres tartomány következménye, hogy a korábbi (klasszikus) modellek általában alkalmatlanok a jelenségek magyarázatára. Ezt többek között az okozza, hogy a rácsállandóval összemérhető skálán az ún. kvázi-részecske leírás válik használhatóbbá, ami a transzportviselkedések tekintetében a Boltzmann-egyenletet jelenti. Minthogy a kvantumos jelenségek legtöbbször igen bonyolult számításokat igényelnek, a rácsrezgéseknek az elektronállapotokra való hatását a perturbációszámítás módszereivel tárgyaljuk, ez egyben azt is jelenti, hogy működőképesnek gondoljuk a *Born-Oppenheimer-féle* ún. adiabatikus szétcsatolást, mely szerint az elektronok és a fononok szórási folyamatait leíró Hamilton-operátor felel a kölcsönhatásokért.

A szakdolgozatban az alapkutatás szintjén tekintjük át a szén alapú nanostruktúrákat. Egész pontosan egy káliummal interkalált fullerén, egy közönséges és egy lítiummal dópolt szén nanocső mikrohullámú ellenállásának hőmérsékletfüggését ismerhetjük meg a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen végzett méréseim alapján. Az interkalált fázisok lehetőséget adnak arra, hogy megváltoztassuk a sávszerkezetet, ami az alkalmazások szintjén az energiatárolás szempontjából játszhat szerepet.

Mivel célom, hogy eredményeimet a technikai realizáció perspektívájából is értékelhessem, illetve levonva a konzekvenciákat újabb kutatási ütemtervet állíthassak össze, a dolgozatban összefoglalom ezen anyagok fizikai tulajdonágait és ismertetem az alkalmazott mérési eljárások elméleti alapjait.

2. fejezet

A szén nanostruktúrák általános jellemzői

A gyémánt és a grafit, mint a szén két igen eltérő tulajdonságokat mutató allotróp módosulata, már az ókor óta ismert.

A gyémánt tetraéderes szerkezetben kristályosodik, kémiai kötéseit sp^3 hibridizáció jellemzi. Az igen stabil struktúra rendkívüli keménységet kölcsönöz, ugyanakkor átlátszó és szigetelő anyagként tartják számon a grafittal ellentétben.

A grafit rétegrács szerkezetű, melynek minden rétegében az atomok hatszögek csúcsaiban helyezkednek el. A kristályban a szénatomok sp^2 elektron konfigurációval vannak jelen, amely azt eredményezi, hogy a hatszögek által alkotott síkban az atomok közti kötés igen erős, ugyanakkor a síkra merőlegesen jóval gyengébb, így a grafit lapjai (távolságuk 0,335 nm) könnyen elválnak egymástól. Ugyanez magyarázza az aránylag jó vezetési tulajdonságokat is.



2.1. ábra. A szén nanostruktúrák legjellemzőbb allotróp módosulatai a fölfedezésükhöz köthető évszámmal és nevekkel.

Talán meglepő, hogy csak 1985-ben látott napvilágot a fullerén, melyet hat évre rá a szén nanocső követett [3], végül a sort a grafén 2004-es fölfedezése zárta. Ipari mennyi-ségben történő előállításuk megoldásra váró probléma.

2.1. Fullerének

A fullerének kimutatásával kapcsolatban az első eredményeket a mágneses magrezonancia-spektroszkópia (NMR) alkalmazásával érték el, ezzel vált egyértelművé, hogy a 60 atomos molekula minden tagja teljesen egyenértékű Az ikozaéderes konstrukciónak alapesetben nincsenek felszíni kötődései, ezért a molekularácsban akár másodpercenként százmilliószor is képes maga körül megfordulni. A futball-labdára hasonlító molekulát 12 db ötszög és 20 db hatszög alkotja. A C_{70} ezzel szemben rögbilabda alakú és jellemzően csak a hossztengelye körül forog.

Pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken a 60 atomos molekula már elkülönülő struktúrát alkot, mivel mérete kb. 1,1 nanométer [12]. A molekulák lapközepes köbös rendszerben kristályosodnak, a kristályrácsban az egyes molekulák távolsága is ebbe a nagyságrendbe esik. A C_{60} kristályai puhák mint a grafit, 70 %-os tömörítés esetén viszont már a gyémántét meghaladó keménységű.

Analitikai elválasztásukra több módszer is kínálkozik. A nagy teljesítményű folyadékkromatográfiánál (HPLC) eredményesebb a vákuumszublimáció. A legalacsonyabb hőmérsékleten, 970 K-en a C_{60} szublimál el, majd ezt követően, a hőmérséklet növekedésével arányosan, a magasabb szénatom számú fullerének.

A fulleréneknek többféle származéka létezik:

- intersticiális vegyületek;
- molekulavegyületek (adduktumok);
- funkcionalizált fullerének és
- endohedrális vegyületek.

A megfelelő alkálifém gőzzel kezelve a C_{60} -at a molekularácsba, a fullerénmolekulák közé alkálifém atomok épülhetnek be. Az egymással érintkező fullerénmolekulák vezető közegként viselkednek az ionok képződésekor felszabaduló elektronok számára. Ezek az anyagok voltak az első háromdimenziós szerves vezetők.

Ismert, hogy ezek közül az intersticiális vegyületek közül a káliumsó (K_3C_{60} képletű alkáli fullerid só) 18 K, a rubídiumsó pedig 30 K alatt vezeti az elektromos áramot ellenállás nélkül. A jelenség magyarázata lehet a belső rétegnyomás által erősen korlátozott fonon-elektron kölcsönhatás.

A dolgozatomban bemutatott a KC_{60} is az érdekes vezetési tulajdonságai miatt került az alapkutatás fókuszába. Bizonyos hőmérsékleteken fázisátalakulásokon megy át, ez a mikrohullámú abszorbciós színképben is megjelenik. Szobahőmérsékleten fémes polimer anyagként viselkedik, az ortorombos polimer szerkezet fűtéskor 410-420 K környékén monomerekké alakul át [13], és efölött félvezető jelleget mutat.

2.2. Grafén

Az egyetlen atom vastagságú grafit réteget grafénnek nevezik. Fizikai tulajdonságai rendkívüliek: szakító szilárdsága 200-szor nagyobb, hővezetési tényezője pedig 60-szor jobb mint az acélé.

A grafénsík minden atomjának helyvektorát meg lehet adni a primitív rácsvektorok egész számokkal képzett lineáris kombinációjaként.



2.2. ábra. A grafénsík geometriája. Az a_1 és az a_2 a grafén rácsvektorai, lineáris kombinációjuk az eltolásvektor $(C_{n,m})$. A Hamada- vagy kiralitásvektorokat is fel vannak tüntetve egy "karosszék" (kék szakasz) ill. egy "cikkcakk" (piros szakasz) nanocsőre.[8]

A méhsejtszerű rácsba rendezett szénatomok erős kovalens kötéssel kapcsolódnak egymáshoz, ez a 2.3 ábrának megfelelő a sávszerkezetet [4] eredményezi. A jelenség kvalitatív megértéséhez az elektronok közötti kölcsönhatásnak átlagtérként való felfogását még a közelítés szintjén is föl kell adni, ugyanis ahhoz, hogy a kötési állapotok természetéről fizikai képet kapjunk, a soktestprobléma modern módszereinek [5] alkalmazásai igényeltetnek.

Sokrészecskés rendszereknél célravezetőbbek a másodkvantálás formalizmusát használó perturbatív vagy önkonzisztens eljárások. A szilárdtestfizika kvantummechanikai tárgyalásából ismeretes, hogy a Bloch-tétel miatt bármely rácsvektorral történő eltolás az atomi hullámfüggvényekben csak egy fázisfaktorral történő változtatást okoz. A rendszer pillanatnyi állapotát ábrázoló hullámfüggvény ezekből van kikeverve.

Minthogy a neumanni elv szerint a kvantumállapotoknak azonosíthatónak kell lennie egy komplex, szeparábilis Hilbert-tér egységgömbjével, a kvantumrendszer összenergiáját leíró valamint időbeli változásért felelős Hamilton-operátor lehetséges sajátértékeire definíciószerűen adódik a 2.1 egyenlet:

$$\varepsilon_k = \frac{\langle \psi_k \mid H \mid \psi_k \rangle}{\langle \psi_k \mid \psi_k \rangle} \tag{2.1}$$



2.3. ábra. A hatszögrács Brillouin-zónája a reciprok rácsvektor terében. A vezetési sáv és a vegyértéksáv egymás tükörképei az impulzus térben, és hat pontban, az ún. Dirac-pontokban érintik egymást.

A néhány részecskés modellek kötött állapotait lineáris közelítésben jól reprezentáló harmonikus oszcillátor-modell diszkrét energiaspektruma a szilárdtestfizikában sávokká szélesedik, amelyeket az elektronok a Fermi-Dirac statisztika szerint töltenek be. Ha elfogadjuk azt a feltételezést, hogy az egyes szénatomok π -elektronjainak hullámfüggvényeiből előállítható a Hamilton-operátor sajátfüggvényeit jól közelítő Bloch-függvény, a szoros kötésű közelítéssel [6] az energia diszperziós relációjára a 2.2 egyenletet kapjuk. (ε_0 az atomi sajátenergia, t az ún. hopping-paraméter, a a rácsállandó, k_x , k_y , k_z a kvázi-impulzus komponensei.)

$$\varepsilon_{\pm}(k) \approx \varepsilon_0 \pm t \cdot \sqrt{3 + 2\cos\left(\sqrt{3}k_y a\right) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right)}$$
 (2.2)

Tehát a grafénban a vezetési sáv és a vegyértéksáv egymás tükörképei az impulzustérben, és hat pontban, az ún. Dirac-pontokban érintik egymást, ahol a 2.2 egyenletet sorba fejtve k-ban lineáris diszperziót kapunk.

$$\varepsilon(k) = \hbar k v_F \tag{2.3}$$

Tulajdonképpen a grafén egy nulla szélességű tiltottsávval rendelkező fél-fém. Sávszerkezetéből adódóan az elektronok viselkedése a Dirac-fermionokkal mutat analógiát, ami új kvantummechanikai effektusok megfigyelését teszi lehetővé, mint pl. az anomális kvantum Hall-effektus.

2.3. Szén nanocsövek

Mivel a hengerfelületek a kétdimenziós sokaságok nyílt homotópia osztályát alkotják, egyértelmű kapcsolat van a grafénsík és a csőszerű óriásmolekulák konformációja között, melyek hossza akár több milliószorosa is lehet átmérőjének.

A primitív rácsvektoroknak a segítségével definiálni lehet az ún. kiralitás vektort [7], ami meghatározza, hogyan lehet fölvágni a grafént. Értelemszerűen ez többféleképpen megtehető, azonban az irány nem teljesen tetszőleges, mert a kovalens kötések mentén kivágott egy téglalapot úgy kell meghajlítani, hogy a szemközti szélek illeszkedjenek egymáshoz, tehát a kiralitásvektor kezdő- és végpontjának egybe kell esnie. A megengedett geometriai irányok a kiralitásvektor segítségével a primitív rácsvektorok bázisában a 2.4 egyenlet szerint jelölhetőek ki.

$$C_{n,m} = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 \tag{2.4}$$

Így kapjuk az ún. egyfalú szén nanocsövet, a 2.2 ábrán jól látható a két jellemző vágási típus közötti különbség.

A többfalú struktúrák leírására leggyakrabban két modellt használnak. A Russian Doll modell szerint grafit rétegek vannak elrendezve koncentrikus körökben, így pl. egy (0,8) kiralitású egy (0,17) kiralitásúban. A Parchment modellben az egyrétegű grafén van föltekerve maga körül hasonlóan a pergamenhez.

A szén nanocsövek olyan egyedülálló tulajdonságokkal bírnak, amelyek abszolút versenyképességet biztosítanak számukra, így például nagyságrenddel nagyobb szakító szilárdsággal rendelkeznek, mint az acél, emellett rendkívüli flexibilitással bírnak. Hővezetési tényezőjük közel kétszer olyan jó, mint az eddig ismert legjobb hővezetőé, a gyémánté. Elektromos vezetőképességük is kiemelkedő, az egyfalú nanocsövek esetén 1 billió A/cm²-re becsülhető, míg a rézvezetékek 1 millió A/cm²-nél elégnek.



2.4. ábra. Az egyfalú szén nanocsövek származtatása grafénsíkból. A zárójelben lévő indexek a kiralitás vektor komponenseinek együtthatói. A kiváló áram- és hővezetési tulajdonságok optimalizálásának lehető-ségei leginkább a rácsszerkezet széles körű módosíthatóságában bújnak meg. [9]

A nanocsövek néhány nm-es skálájú átmérőjéhez μ m-es skálájú hosszak tartoznak, így kvázi-egydimenziós anyagoknak tekinthetők a kétdimenziós grafénnal ellentétben. A rács hatszöges szimmetriája miatt a 2.2 ábrán szereplő θ kiralitás szögre feltételezhetjük a $0 \leq \theta \leq 30^{\circ}$ egyenlőtlenséget. Belátható, hogy a többi intervallum ebbe ekvivalensen leképezhető, s ezáltal az ugyanolyan kiralitású nanocsöveket külön reprezentálhatjuk a szükséges forgatásokkal. A $\theta = 0^{\circ}$ felel meg az (n, 0) indexű, ún. *cikkcakk*, a $\theta = 30^{\circ}$ pedig az (n, n) indexű ún. *karosszék* nanocsöveknek. Ideális esetben a kiralitásvektor komponensei egyértelműen meghatározzák a cső átmérőjét $(a_0=0,2461)$ jelöli az atomi kötéstávolságot):

$$d = \frac{a_0}{\pi} \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m} \tag{2.5}$$

Geometriájuktól függően a nanocsövek a nagyon jól vezető fémektől a legkülönfélébb tiltottsáv-szerkezetű félvezetőkön át a legkiválóbb szigetelőkig terjedő hatalmas spektrum legnagyobb részét lefedik. A kémiai kötéseik állapotát a grafén és a gyémánt hibridizációja közti átmenet jellemzi. Az alapkutatásokban hangsúlyos, hogy hogyan szabályozzák a vezetési tulajdonságaikat a dópolás mennyiségével ill. típusával.

A speciális struktúrának köszönhetően a cső falára merőlegesen, illetve körben a cső fala mentén molekulaszerű, diszkrét állapotokat lehet megfigyelni, ugyanakkor a hossztengely irányában folytonos elektron-diszperzió tapasztalható. A jelenség azzal magyarázható, hogy csak a cső hossztengelyéhez tartozó irányban hasadnak fel és szélesednek sávvá a reciprok-rácstérben az elektronállapotok.

Minthogy a végtelennek tekintett grafénsík esetében lehetséges elektronkvantumállapotok közül is csak nagyon kevés megengedett a nanocső kerülete mentén (néhány nanométer) létrejövő interferencia kioltások következtében, ezt a kevés számú megengedett állapotot a cső átmérője (tulajdonképpen kerületének hossza) határozza meg. [10] Természetesen a többfalú nanocsövek esetében sugárirányú periodicitást is tapasztalunk, így ott a pontosabb számításokban már nem elhanyagolható a radiális hullámfüggvényhez tartozó degenerált állapotok fölhasadása. Röviden összefoglalva: a nanocső a tengelye mentén kristályként, minden más irányban molekulaként viselkedik.

A szoros kötésű közelítésben számolt eredmények szerint a kiralitásvektor meghatározza, hogy a hossztengely mentén a nanocső milyen kristályként viselkedik, már kis különbség is igen eltérő állapotsűrűségeket eredményezhet. Zólyomi és Koltai a teljes állapotsűrűséget is megadták (2.5 ábra) egy valódi nanocső mintára, amelyben nagyszámú, különböző kiralitású nanocső van jelen.

A vizsgálatok során kiderült, hogy nem lehetséges egyetlen (n, m) indexszel jellemzett anyagot előállítani. A mintákban az átmérő Gauss-eloszlású. Szintén a gyártás során alkalmazott módszerektől (idő, hőmérséklet, az ívplazmás vagy kémiai leválasztásnál alkalmazott egyen- vagy váltóáram paraméterei) függ, hogy egy adott mintában hány fallal fog rendelkezni a szén nanocső, és az milyen mennyiségben.

Az egyfalú szén nanocsöveknek csak a harmada rendelkezik olyan átmérővel (és feltekerési szöggel) az n:m=0 mod 3 feltétel miatt, amelyekben a grafit vezetőképességét is biztosító, elektronok hullámai nem oltják ki önmagukat interferencia során. Az ilyen nanocsövek lesznek a fémes vezetők, a megmaradó kétharmad rész pedig félvezető tulajdonságokkal rendelkező nanocsövet eredményez, amelyekben az elektronok mozgása külső energiaközlés nélkül nem lehetséges. Tehát pusztán az átmérő függvényében a nanocsövek tiltottsáv-szélessége lehet nulla is, mint a fémeknél, de lehet hatalmas is, mint például a szilíciumnál, illetve felvehet bármilyen köztes értéket is.



2.5. ábra. A (10,10) fémes és a (11,9) szigetelő egyfalú nanocsövek állapotsűrűsége a Fermi felület közelében a tight-binding modell alapján az (a) és (b) ábrákon. Töltött és üres tartományok a töltött és üres állapotokat jelölik. (E_{11}^m) az első optikai átmenetet a fémes, (E_{33}^s) pedig a harmadik optikai átmenetet a szigetelő nanocsőre mutatja. [11] Az egész szén nanocső minta átlagolt állapotsűrűsége a Fermi-szint eltolódásának függvényében pedig (c) ábrán figyelhető meg.

Egy reális nanocső pormintában további, másodlagos szerkezetet is találhatunk, ugyanis a csövek hossztengelyük mentén a *Van der Waals* erők következtében összetapadnak, és kötegeket képeznek. Végeredményben makroszkópikus méretekben a szigetelő tulajdonság érvényesül, ugyanis ha egy adott irányban a csövek harmada jól is vezet, az egymással való kontaktusaik nem elégségesek ahhoz, hogy perkoláció alakuljon ki.

3. fejezet

Vizsgálati módszerek

Bizonyos esetekben lényeges, hogy a minta elektromos és mágneses tulajdonságairól úgy nyerjünk ismeretet, hogy közben nem érintjük meg. A kísérleti vizsgálatokban az elektronspin-rezonancia (ESR) spektroszkópiát alkalmazzák a spinszuszceptibilitás mérésére, a vezetőképesség meghatározására pedig a rezonanciafrekvencián történő mikrohullámú besugárzást.

3.1. Elektronspin-rezonancia spektroszkópia (ESR)

Az elektronok rendelkeznek egy mozgásuktól független, belső impulzusmomentummal, ami egy diszkrét Hilbert-téren értelmezett ún. spin-operátorral reprezentálható. A klasszikus perdülettel szemben a spin nem vehet fel akármilyen értéket, kizárólag $+\hbar/2$ és $-\hbar/2$ lehet a nagysága, így a teljes impulzusmomentum degenerációjának mértéke kétszerese a klasszikus impulzusmomentuménak.

A spint eredetileg a három dimenziós térbeli forgásszimmetriákat leíró SO(3) csoporthoz kötötték. Ez azonban csak egész spinű állapotokat engedett meg, ezért egy olyan csoportot kellett keresni, amelynek a Lie-algebrája megegyezik a rotáció reprezentáló SO(3)-éval, ugyanakkor kétszeres fedőcsoportja is. A quaterniók csoportjával izomorf SU(2) csoport megfelelt e célnak. (A fermionok számának megmaradása valójában a relativisztikus kvantummechanika által életre hívott Dirac-egyenlet hasonló szimmetriáját leíró *Clifford*-algebrához köthető.)

A nanostruktúrák tulajdonságainak lényeges része, hogy miként lehet lineárisan polarizált mikrohullámokkal befolyásolni az egyes spineket az anyagban. A komplex szuszceptibilitás képzetes része arányos a várható abszorpciós jel alakjával. Az így kapott abszorpciókat a mágneses tér függvényében szokás ábrázolni. Ennek technikai okai vannak, ugyanis a mikrohullámú jelgenerátorok teljesítménye erősen függhet a frekvenciától, amit nagyon nehéz lenne korrigálni, ezzel szemben a mágneses tér egyenletes változtatása egy könnyen kivitelezhető feladat, másrészt pedig levezethető, hogy a cirkulárisan polarizált komponensek közül csak az egyik eredményez átmenetet a spinorok között.

Most nem részletezett számolás útján kapjuk a 3.1 egyenletet a szuszceptibilitás képzetes részére állandó frekvenciájú perturbáció mellett, miközben a mágneses tér z-irányú komponensét folyamatosan változtatjuk (τ_{xy} a spin-spin kölcsönhatásból eredő relaxációs

idő, γ pedig a giromágneses állandó). [14]

$$\chi''(B_z) = \frac{\chi_0}{2} \frac{\gamma B_z^{rez} \tau_{xy}}{1 + (B_z - B_z^{rez})^2 \gamma^2 \tau_{xy}^2}$$
(3.1)

Mivel a spektrumon a rezonanciajel egy éles csúcs, ami egy lassan változó háttéren ül, azért, hogy a háttértől megszabaduljunk, általában nem a mért spektrumot, hanem annak deriváltját szokás vizsgálni és kiértékelni, mert a deriválás során a lassan változó komponens elvész, míg a számunkra értékes csúcs deriváltja jól látható marad. Hagyományosan a derivált spektrum elkészítése nem a direkt spektrum pontjaiból történik numerikusan, hanem úgy, hogy a mágneses teret nem egyenletesen növeljük az idő függvényeként, hanem növelés közben moduláljuk egy szinuszos jellel.

3.2. Mikrohullámú ellenállásmérés

Az energetikában és az elektronikában rendkívül fontos a használt anyagok vezetési tulajdonságainak pontos ismerete, nem meglepő módon ezek közül a hőmérsékletfüggés az egyik legmeghatározóbb. Megtörténhet, hogy a kontaktusos vizsgálat nem vezet eredményre, ilyen esetekben hasznos a mikrohullámú ellenállásmérés (a 0,3-300 GHz-es tartományt nevezik így).

Nem véletlenül alkalmazzák az elektromágneses hullámoknak ezt a tartományát, ugyanis nem szabad, hogy sávátmenet történjen. Egy $F/e \cdot exp[i(\omega t - \mathbf{qr})]$ alakú gerjesztés esetében ez azzal jár, hogy [17] a foton energiájának kisebbnek kell lennie a tiltottsáv ε_G szélességénél:

$$\hbar\omega < \varepsilon_G \tag{3.2}$$

Továbbá a külső tér amplitúdójával kapcsolatban is kikötéssel kell élni:

$$Fa \ll \frac{2m_{eff}\varepsilon_G^2}{\hbar^2 k^2} \tag{3.3}$$

B ~ 1 tesla mágneses térnél $\hbar\omega_C \sim 10^{-4}$ eV, ezért már 10^{-2} eV-os szélességű tiltottsávnál bekövetkezhet a mágneses letörés. Az üregben ennél nagyságrendekkel kisebb tér van jelen.

Mindemellett teljesülnie kell annak, hogy a Bloch-állapotokból a rácsállandónál lényegesen nagyobb méretű (sok elemi cellára kiterjedő) hullámcsomagot lehessen konstruálni, ugyanakkor elvárt az is, hogy ez a Brillouin-zónában értelmezett **k** vektorhoz tartozó hullámcsomag az elektron dinamikájának szempontjából kiterjedés nélküli objektumként legyen kezelhető. Ha tehát Δ r-rel jelöljük a hullámcsomag burkolójának effektív méretét, akkor a következő relációkat föltételezzük:

$$a \ll \Delta r \ll 1/|\mathbf{q}| \tag{3.4}$$

A kísérlet alatt a mintában elnyelődött mikrohullám intenzitásának változása a mért mennyiség. Ez szorosan összefügg a vezetőképességgel, ugyanis az elektronok rendezetlensége folytán a közöttük lévő ellenállás meghatározó az elnyelt teljesítmény mértékét illetően, melyet az alábbi jól ismert formulából kell levonni:

$$P(f) = \frac{1}{2\mu} \iint \vec{E}(f) \times \vec{B}(f) d\vec{A}$$
(3.5)

Ahol E az elektromos térerősség, B a mágneses indukció, μ pedig a mágneses permeabilitás. Ha a minta úgy van elhelyezve, hogy csak a mágneses komponens hatása érvényesül, akkor az egymással való kölcsönhatásuk miatt elektronok mozgását leíró Hamilton-operátorban dipólközelítéssel egy perturbatív tagként szerepel. (A kötési energiák a 10 eV-os nagyságrendbe esnek, míg a paramágneses tag jellemzően nem haladja meg a 10^{-4} eV-ot.)

Az üreg geometriai paraméterei egyértelműen meghatároznak egy f_{rez} rezonanciafrekvenciát, melynek függvényében az abszorbeált teljesítmény a mágneses induktivitás nagyságától függő szuszceptibilitás képzetes részéhez hasonló Lorentz-görbét ír le.

$$P(f) = \frac{P(f_{rez})}{1 + \left(\frac{f - f_{rez}}{\Gamma}\right)^2}$$
(3.6)

Az ideális RLC-körben tapasztalható energiahalmozódás analógiájára bevezethető a $Q = \frac{\omega \cdot L}{R} = \frac{1}{\omega \cdot C \cdot R}$ jósági tényező, ugyanis az üregrezonancia és a félértékszélesség ismerete esetén [15] fennáll a 3.7 egyenlőség:

$$\frac{f_{rez}}{2\Gamma} = \frac{2\pi}{T} \cdot \frac{E_{tárolt}}{P_i} =: Q \tag{3.7}$$

A képletben szereplő $E_{tárolt}$ az üregben felhalmozott összes energiát jelöli, P_i pedig az egy periódusra vetítettet teljesítményt.

Mivel a kvarccső alján lévő vizsgált minta gömb alakúnak tekinthető, így a térfogategységre eső, elnyelt teljesítmény a vezetőképesség négyzetével fordítottan arányos. Figyelembe véve, hogy a jósági tényező megegyezik a ciklusonkénti energiaveszteség reciprokával, az ohmikus ellenállás ismeretében a következő arányosságot írhatjuk föl:

$$1/Q \sim R \cdot I^2 \sim \rho \cdot J^2 \tag{3.8}$$

Minthogy első rendű közelítésben az áramsűrűség és a térerősség kapcsolatára igaz a differenciális *Ohm-törvény*:

$$E = \rho \cdot J \tag{3.9}$$

Ennek értelmében a 3.8 összefüggés a következő alakba írható:

$$Q \sim \rho \tag{3.10}$$

A jósági tényező mérésére használt módszerek folyamatosan tökéletesedtek, alapvetően hármat különböztetünk meg, melyek a mérési pontosság szerint rendre a következők: *cavity sweep, cavity pulsed, cavity read.* A továbbiakban ezeket ismertetem.

3.2.1. Cavity pulsed

A *cavity pulsed* módszerben egy oszcilloszkóppal vizsgáljuk a detektorról jövő jelet. Ha megfelelően van *triggerel*ve, a képernyőn valós időben figyelhető meg a teljes frekvencia-tartomány, ahol a rezonanciafrekvenciánál egy nagyon keskeny, mély völgyet lehet látni.

A módszer hátránya, hogy az oszcilloszkóp saját zaja miatt (az erősítők zajszintje a sávszélesség négyzetgyökével arányos) a megfelelő mérési pontosság nem garantálható. Nem mellékes, hogy *triggerel*és szempontjából meghatározó a frekvenciaemelkedés a lehető leggyorsabban való bekövetkezte, mert így a rárakódó (általában fehér) zaj a kevésbé befolyásolja a mérés megkezdésének időpontját, emiatt érdemes az oszcilloszkópot a *marker* jelforrásra kapcsolni.

A cavity pulsed előnye, hogy nem különösebben időigényes, ezért tökéletesen alkalmas arra, hogy gyorsan megállapíthassuk, milyen frekvenciatartományt fésüljünk át a rendszer rezonancia-frekvenciájának megtalálása érdekében. Érdemes több adatsort kiátlagolni, hogy egyre simább görbét kapjunk. Természetesen a várható érték a driftek miatt nem egyezik a mintasorok átlagával, azonban arra kiváló, hogy fölismerjük a számunkra hasznos tartomány helyét.

3.2.2. Cavity sweep

Általánosságban azt mondhatjuk, hogy egy jel addig hordoz információt, amíg a szintje magasabb, mint a vele egyszerre jelentkező zajé. A mikrohullámú generátorok teljesítménye véges (a mérésben használt *HP sweeper* maximálisan 100 mW-ot tud kiadni).



3.1. ábra. A cavity pulsed (a) és a cavity sweep (b) módszerek leegyszerűsített rajza. Az MKRS csatorna éles impulzus jelet küld az oszcilloszkópnak, ami a triggerelés szempontjából fontos. A TTL OUT csatorna négyszögjele teszi lehetővé, hogy a HP sweeper által leadott teljesítmény ismételt ki-bekapcsolások révén legyen megszaggatva.

Erdemes volt egy olyan módszert keresni, amivel akkor is kiszűrhető az eredeti jel, ha egyébként az elveszne a nála nagyobb amplitúdójú háttérben.

A cavity sweep módszer egy digitális lock-in erősítőt használ. A lock-in elv lényege, hogy csak egy adott frekvencia-komponensre történik erősítés, ezáltal a széles spektrumú (pl. fehér) zajnak csak egy kis része jelenik meg ott, így erősítés után még visszafejthető az információ, ha a várt jel frekvenciája ismert. Ez úgy lehetséges, hogy egy periodikus jellel hajtjuk meg a vizsgált rendszert és a választ összeszorozzuk a meghajtáshoz használt referenciajellel, majd a szorzatból a magas frekvenciájú tag levágásával egy olyan DC feszültséget kapunk, amely információkat hordoz a rendszer válaszának amplitúdójáról és fázistolásáról.

Referenciajelnek leggyakrabban egy 25 kHz-es frekvenciájú jelet használunk, a detektorról érkező egyenfeszültséget pedig úgy tesszük periodikussá, hogy a *lock-in* erősítő *TTL OUT* csatornájáról egy ugyanilyen frekvenciájú négyszögjele veszünk le, ami lehetővé teszi, hogy a *HP sweeper* forrás mikrohullámú jelének frekvenciája időben lineárisan változzon, miközben a kijövő teljesítmény az ismételt ki-bekapcsolások révén legyen megszaggatva.



3.2. ábra. A lock-in elv: $U_{ref}(t) = U_r \cdot \cos(\omega t)$ referenciajelet és az $U_{sig}(t) = U_s \cdot \cos(\omega t + \theta)$ válaszjelet összeszorozva (PSD: phase sensitive detector) és egy alul áteresztő szűrővel a kétszeres frekvenciájú tagot levágva, $U_{ki} = \frac{1}{2}U_r U_s \cdot \cos(\theta)$ DC-jelet kapjuk, amely arányos a mérendő jel amplitúdójával és a rendszer fázistolásának koszinuszával.

A mérés általában hosszabb ideig tart, tipikus értékek: egy pontot 10 ms-os mintavételezési idővel mérve egy ezer pontból álló tartomány megjelenítése már 10 s-ot vesz igénybe.

A módszer előnye, hogy pontosabb eredményeket produkál, hiszen ez a technika lehetővé teszi a jelek mérését olyan különleges esetekben is, amikor a bemenő jelnél a zajszint a vizsgálandó jelnél nagyságrendekkel nagyobb. A kapott mérési adatokra a számítógép a 3.6 egyenletű Lorentz-görbét illeszti, amiből meg lehet határozni a rendszer jósági tényezőjét.

3.2.3. Cavity read

A rezonanciafrekvencia ide-oda mozog a hőtágulás során, illetve a driftek miatt az 1 MHz-es nagyságrendbe eső félértékszélesség is számottevően változhat, s mivel ez nem jelentéktelen, hiszen négy nagyságrendbeli különbség van a rezonanciacsúcs szélessége és várható helye között, olyan módszert kellet találni, amely képes követni és a mérés szempontjából fontos tartományon maradni.

Ezt teszi lehetővé az *automatic frequency control (AFC)*. Működésének elve a visszacsatolás, melynek alkalmazásával nélkülözhetővé válik a vizsgálat során jelentőséggel nem bíró frekvenciatartomány, ezáltal kiküszöbölhető a hosszú mérési idő zavaró és kényelmetlen hatása.

A rendszer válaszjelét *lock-in* technikával mérjük, de a mikrohullámú jel frekvenciája nem lineárisan változik, hanem szinuszosan, ugyanis a referenciajel szerepét a frekvenciamoduláció (ω_m) játssza. Ha f_0 a forrás kimeneti frekvenciája, a frekvencia időfüggése: [16]

$$f(t) = f_0 + A_{mod}\sin(\omega_m t) \tag{3.11}$$

Az üregen áthaladó mikrohullám a detektorként funkcionáló Schottky-dióda egyenirányítja, ezt, azaz (P(f)-et sorba fejtve:

$$P(f(t)) = P(f_0) + \frac{dP}{df} \mid_{f=f_0} A_{mod} \cos(\omega_m t) + \dots$$
(3.12)

Látható, hogy a detektor jelében az ω_m frekvenciával változó tag arányos a Lorentzfüggvény differenciál hányadosával az f_0 helyen. A *lock-in* erősítővel a modulációs frekvenciát kiemelve, az eredmény gyakorlatilag egy derivált jel, melynek fontos paramétere a moduláció amplitúdója (A_{mod}), melyet a detektálandó jeltől függően megfelelően kicsire kell választani, hogy a jel alakja ne torzuljon, azonban megfelelően nagyra ahhoz, hogy a jel amplitúdója még jól mérhető legyen.

A visszacsatolás egy regresszión alapul, ugyanis tudjuk, hogy a rezonancia közelében a derivált nullához közeli értéket vesz föl, s ezzel a hibajellel $(E = \frac{dP}{df}|_{f=f_0} \cdot A_{mod})$ eltolva

a forrás frekvenciáját addig közelítünk a rezonanciafrekvenciához, amíg az egyensúly be nem áll. A rezonancia-frekvencián áthaladva a derivált előjele negatívra vált, ezt a *lock-in* erősítő fázisának 180°-os megváltoztatásával föl lehet cserélni.

Ahhoz, hogy a frekvenciaeltolást fenntartsa, az AFC-t vezérlő szoftver a forrást nem pontosan a nulla feszültségnek megfelelő rezonanciára állítja, hanem olyan frekvenciaértékre, amelynél a deriváltból eredő eltolás megegyezik a frekvenciaérték és a forrás alapfrekvenciájának különbségével. [16]

A forrás kimenete az eltolás után f_0 , a forráson beállított frekvencia (amit eltolás nélkül beállítana) jele $f_{lebegő}$, B a frekvenciamoduláció válasza adott nagyságú hibajelre:

$$f_0 = f_{lebeg\"o} + E \cdot B \tag{3.13}$$

Hamjelöli a derivált függvény meredekségét a rezonancia
frekvencia közelében, akkor igaz:

$$\frac{dP}{df} \approx m \cdot (f_{rez} - f_0) \tag{3.14}$$

Ezzel

$$f_0 = f_{lebeg\tilde{o}} - B \cdot A_{mod} \cdot m \left(f_0 - f_{rez} \right) \tag{3.15}$$

ami átrendezve:

$$f_0 = \frac{f_{lebeg\tilde{o}} + B \cdot A_{mod} \cdot m \cdot f_{rez}}{1 + B \cdot A_{mod} \cdot m}$$
(3.16)

Az f_0 kimeneti frekvencia eltérése a rezonancia-frekvenciától:

$$f_0 = f_{rez} + \delta_f \tag{3.17}$$

Ebből δ_f -et kifejezve:

$$\delta_f = \frac{f_{lebeg\tilde{o}} - f_{rez}}{1 + B \cdot A_{mod} \cdot m} \tag{3.18}$$

A 3.18 képletből látható, hogy mindig van egy állandó frekvenciakülönbség a rezonanciához képest. Ez a különbség annál kisebb, minél közelebb van a forrás kimeneti frekvenciája ($f_{lebeg\delta}$) a rezonanciához képest. A *cavity read* módszer két *lock-in* erősítőt használ, ezáltal igen nagy gyorsaságra képes szert tenni. Mielőtt a megvalósítását taglalnám, tekintsük át a számítás elvét!

Ha Fourier-sorba fejtjük a frekvenciafüggő disszipált teljesítményt, beláthatjuk, hogy szimmetriai okokból csak a páros harmonikusok fognak megmaradni (feltételezzük, hogy elég pontosan a rezonanciacsúcson vagyunk). A 3.6 egyenletbe beírva a 3.11 összefüggést, a Fourier-együtthatókra a következő adódik:

$$a_{2n} = \frac{\omega_m}{\pi} \int_{0}^{\frac{2\pi}{\omega_m}} \frac{P(f_{rez})}{1 + \left(\frac{\delta_f + A_{mod}\sin(\omega_m t)}{\Gamma}\right)^2} \cos(2n\omega_m t) dt$$
(3.19)

Elvben az összes együtthatót meg kellene mérni, de minthogy megmutatható, hogy az egymást követő, páros harmonikusok aránya nem változik állandó hőmérsékleten, jó közelítéssel elegendő a második és a negyedik harmonikust ismerni, melyek alapján [15] fönnáll a következő összefüggés:

$$Q \approx \frac{f_{rez}}{A_{mod}} \frac{\sqrt{\frac{a_4}{a_2}}}{1 - \frac{a_4}{a_2}}$$
 (3.20)

Nyilván akkor optimális a modulációs amplitúdót, ha a mért jósági tényező zaja minimális. Minthogy a szoftver a 3.18 egyenlet alapján a másodperc töredéke alatt megtalálja az optimális modulációs amplitúdót, majd automatikusan elvégzi a számításokat, a mérést végző személynek csak a kezdeti paramétereket kell jól beállítani, hogy a visszacsatolás konzisztens maradjon.



3.3. ábra. A cavity read módszer blokkvázlata.

A cavity read módszer blokkvázlata látható a 3.3 ábrán. Az egyik (jellemzően digitális) lock-in erősítő a detektorról érkező, periodikus jel második és negyedik harmonikusait méri, illetve biztosítja az összehangolt működést akképpen, hogy a TTL OUT nevű kimenetéről egy referenciául szolgáló négyszögjelet küld a mikrohullámú generátor PULSEIN/OUT nevű bemenetére és a másik lock-in erősítő REFIN nevű bemenetére. Ez utóbbi vizsgálja az első harmonikust, és azáltal, hogy a kimenetéről jövő egyenfeszültséghez hozzáadja a AFC box moduláló jelet, majd a már szinuszosan változó feszültség rákapcsolódik a HP sweeper FM/INPUT nevű bemenetére, felel a visszacsatolásért, így a rendszer végig a rezonanciacsúcson tud maradni.

Közvetlenül a *HP sweeper* kimenetéhez csatlakozó 10 dBm-s *directional coupler* felel a mikrohullám elosztásáról, a frekvenciaszámláló pedig nemcsak a mérés helyességéről segít meggyőzni, hanem az összes egységgel kommunikáló számítógéppel is tartja a kapcsolatot, ezáltal a rendszer jósági tényezőjéről és a rezonanciafrekvenciáról egyszerre szerezhető információ.

4. fejezet

A mérés ismertetése

4.1. Gyakorlati megvalósítás

A mikrohullámú generátort egy olyan koaxiális hullámvezető köti össze a frekvenciaszámlálóval és az üreggel, amelyben a belső vezető szálat egy dielektrikum és egy külső árnyékolás vesz körül. A galvanikus kapcsolat megakadályozása végett a detektor egy DC-blokkal kapcsolódik az üreghez.

A kísérletekben transzmissziós spektrumot mértem, ehhez egy henger alakú rezonátorüreget használtam, melyben a létrejövő állóhullámok az úgynevezett TE_{011} módus szerint alakulnak, továbbá ismerve azt az egyszerű tapasztalati tényt, hogy a mágneses mező nagysága a felület normálisába eső irányban nem változik $\frac{\partial B_z}{\partial n} = 0$, pontosan meghatározható a frekvencia és a mintára eső teljesítmény. Az indexek arra utalnak, hogy hány állóhullám alakul ki az üregben a hengerkoordináták (φ, r, z) irányaiban, a frekvenciát így a Bessel-függvények első zérushelye fogja meghatározni.

A henger oldalán lévő bevágásoknak köszönhetően a henger szimmetriatengelyében csak mágneses tér alakul ki, elektromos nem. Ezt kihasználva a vizsgálandó pormintákat egy vékony kvarccsőben, a henger szimmetriatengelyében helyeztem el így küszöbölve ki az elektromos tér esetlegesen zavaró hatását.



4.1. ábra. Bal oldalt látható a TE_{011} orientációjú hengeres üreg sematikus rajza (a), a szaggatott vonalak jelzik a mágneses teret, a folytonos vonalak az elektromos teret. Jobb oldalt (b) a hőmérséklet szabályozásának megvalósítását lehet tanulmányozni [18] az elektromos teret.

A mérések során a vizsgált minták vezetési paramétereinek hőmérsékletfüggéséről akartunk információt szerezni, ezért besugárzott üregbe nitrogén gázt vezettem, ami fűtéskor egy 400 W-os fűtőszál mellett, hűtéskor pedig egy cseppfolyós nitrogénen (-196 $^{\circ}C$) keresztülvezetett vörösréz hőcserélőn haladt át. Az üreg alján távozó gáz hőmérsékletét egy kis tehetetlenségű termopár mérte. Az analóg jel feszültség formájában lett továbbítva az érzékelőnek, ami vezérjellel kommunikált a fűtőszálat melegítő generátorral. Az adatokat feldolgozó szoftver határozza meg azt is, hogy mikor kapja meg ezt a vezérlő jelet az intelligens hőmérséklet kezelő (ITC).

A paraméterek optimalizálása nem egyszerű, ugyanis az 1 MHz-es sávszélességű rezonanciacsúcs jelentősen arrébb mászhat a mérés során. A *cavity pulsed* módszerrel mérve a félértékszélességgel közel azonos nagyságú eltolódást lehetett tapasztalni miközben az üreg hőmérséklete 20 °C-ról 16 °C-ra. Ezért igen fontos volt, hogy az üreg falát vízcirkulációval állandó hőmérsékleten tartsam. Minthogy a vízpára lecsapódás járulékos mikrohullámú abszobciója a jósági tényezőt csökkenti, ezért egy tisztító csatornán keresztül az üreget száraz nitrogén gázzal fújattam át.

A mérést *HP 8472A* jelzésű detektorral történt, amely az abszorbeált teljesítmény hatására változtatja a hőmérsékletét, így megváltozik ellenállása, ami kimeneten leadott DC jel nagyságában mutatkozik meg.

A detektor hitelesítését Bernáth végezte el, a detektoron mért feszültség (a) és annak teljesítmény szerinti deriváltja a 4.2 ábrán látható. A numerikus deriválás alapján meg-állapítható, hogy az érzékenység melyik teljesítménytartományban működik lineárisan, erre számszerűen $10^{-4} - 10^{-1}$ mW-os intervallum adódott, azaz -10 dBm-ig konstans az érzékenység.

Ugyanakkor az optimális jel-zaj arányra is törekedni kell. Minthogy a rendelkezésre álló *HP sweeper* teljesítménye korlátozott (-10 dBm-től 20 dBm-ig működik), egy 10 dB-s és 20 dB-s attenuátort is igénybe kellett venni a szemléletes méréshez. Erről látha-tóak Bernáth eredményei a 4.3 ábrán.



4.2. ábra. A detektoron mért feszültség (a) és a teljesítmény szerinti deriváltja (b) a mikrohullám teljesítményének függvényében (a középen kiugró csúcs valószínűleg a bekapcsolásból fakad).

A méréseim szerint a minta nélküli rendszerben a *HP sweeper* által kiadott teljesítményhez képest az üreg után következő detektorra 26,1 dB-vel kevesebb teljesítmény



4.3. ábra. A jel és a zaj aránya különböző attenuátorok mellett. Az átfedésekből látszik, hogy az attenuálás javítja a jel/zaj arányt.

érkezik, a veszteség elsődleges oka koaxiális kábelek és az üreg csatoló elemeinek erősen alulcsatoltsága.

Minthogy a detektor a telítődéséig kvázi-lineáris választ produkál, figyelembe véve minta elnyelését is, a mikrohullámok teljesítményét állandó 16,1 dBm-re állítottam be, ez a fentiek fényében egy optimális értéknek tekinthető.

A használt *SR830*-as *lock-in* erősítő modellben [19] a belső oszcillátor egy 102 kHz-es mikrohullámú generátor. Mivel a cél az, hogy egy szabályos szinusszal legyen összeszorozva a detektor válasza, technikailag a következő dolog történik: a DSP minden negyedik μ s-ban küld egy digitális jelet a 16 bites *ADC*-nek (256kHz), az így előállított négyszögjel Fourier-sorának első tagját egy élsimítóval és egy alul áteresztő szűrővel emelik ki. Ez azt eredményezi, hogy a korábban taglalt DC komponens képletében 4/ π -s szorzó is megjelenik, továbbá az időbeli átlaggal kapcsolatos mindenkori effektív érték korrekciója miatt a kimeneten ennek is csak a 1/ $\sqrt{2}$ -szeresével kell számolni.

$$U_{ki} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} U_{ref} \cdot U_{detektor} \cdot \cos(\theta)$$
(4.1)

Az érzékenység a jelenlegi erősítőkben nagyon széles skálán mozog, beállításakor a legfőbb szempont a digitzaj minimalizálása, de azt is figyelembe kell venni, hogy az analóg-digitál átalakító telítésbe mehet, ha nagyon ráfókuszálunk a rezonanciacsúcsra. Szerencsére a szoftver erre is föl van készítve, minthogy azonban a kezdeti érzékenységet a felhasználó adja meg, a maximális, torzításmentes felbontást $5 \cdot 10^{-4}$ V körüli értékben állapítottam meg.

Habár a szoftver számítási kapacitása is fontosak lehetnek, a mérési időt leginkább az időállandó határozza meg. Túl kicsit azért nem érdemes beállítani, mert a zajok parányi tüskéi nagyobb jelentőséget kaphatnak. Az időállandó növelésével a rendszerben jelentkező fehér zaj nullához tart és egyre inkább az ideális DC jelhez közelít, a teljesítmény állandóvá válik és könnyebben mérhető lesz, egyúttal egyre lassabbá válik a mérés. Nagyon alacsony mintavételezési frekvencia esetén nem lesz elég pontunk és nagyobb súlyt kapnak a driftek. A mérések megmutatták (4.4 ábra), hogy mindkét *lock-in* erősítő az optimális szórású eredményeket a 10-30 ms-os időállandók mellett produkálta. Mivel a *cavity read* mód-szerben a 0,6-2,4 MHz-es tartományban vizsgálódunk (a szoftveren 0,1-0,4 V-nak kell beállítani a frekvencia-modulációs amplitúdót), és a frekvencia moduláció sebességének frekvenciája 25 kHz környékén történik, azt jelenti, hogy kb. 250-750-szer rohanunk át csúcson, amíg egy pont elkészült.

Az időállandó tipikusan $\tau = 1/2\pi f$ képlettel számolandó, ahol f a -3 dB-es levágási frekvencia, a feszültségerősítés a referencia-frekvenciánál kisebb frekvenciájú tartományban 6 dB/oktáv, ami sorba kapcsolt alul áteresztő szűrőkkel tovább növelhető.



4.4. ábra. A rendszer jósági tényezője különböző időállandók mellett.

A *lock-in* erősítők időállandójának beállítása hagyományosan az alul áteresztő szűrők paramétereinek megválasztását jelenti. Az időállandó nemcsak a mintavételi sűrűséget határozza meg, hanem a megfelelő sávszélességet is, ugyanis a fázisérzékeny detektor *(PSD)* kimenetén megjelennek a referencia-frekvencia többszörösei, s ezek egy alul áteresztő szűrővel vannak elnyomva.

A személetesség kedvéért tekintsük egy példát: a referenciajel 1 kHz, amire egy 1,05 kHz-es zaj rakódik. A *PSD* kimenetén lesz egy 50 Hz-es (különbség) és egy 2,05 kHz-es (összeg) jel. Világos, hogy a 50 Hz-es összetevőt elég nehéz megmérni már egy 80 dB-es feletti zaj esetén is, így ha a jelet 1% -os pontossággal szeretnénk megmérni (-40 dB), akkor a a zavaró komponens 120 dB-lel kell csökkenteni. Ehhez két szakaszban legalább 3 másodperces időállandóra lenne szükség. Ugyanez a csillapítás négy szakaszban csak 100 ms-os időállandót igényel. A második esetben a kimenet 30-szor gyorsabban reagál, és a kísérlet rövidebb idő alatt zajlik le.

A szinkronszűrők alacsony frekvenciájú méréseknél hasznosak a referencia-frekvencia többszöröseinek kiszűrésében.

Az elektromos áramnak van egy saját zaja is, ami a töltéshordozók kvantáltságával van összefüggésben, ez megjelenik a feszültségben is, amikor az áram keresztül halad egy ellenálláson, ezt nevezzük távíró zajnak: $I_{sn} = \sqrt{2qI\Delta f}$

4.2. Mérési eredmények

4.2.1. A KC₆₀ mikrohullámú ellenállása

A káliummal interkalált 60 szénatomból álló fullerén különös vezetési tulajdonsággal bír: bizonyos hőmérsékleti tartományokban félvezetőként viselkedik, máskor pedig vezetőként. Ez azzal magyarázható, hogy hőközlés hatására a mintában másodrendű szerkezetváltozás zajlik le.

Ennek kimutatására 5 mg mintát tettünk a kvarccsőbe és szobahőmérsékletről 300-400 $^{\circ}C$ -ra melegítettük, majd visszahűtöttük. A ciklust többször is ismételtük, egyszer -150 $^{\circ}C$ -ra is lementünk. A használt mérési módszer a *cavity read* volt.

A KC_{60} polymer fázisa instabil, s bár szobahőmérsékleten nagyon hosszú ideig képes ebben az állapotban maradni, jellemzően 147 °C környékén elkezd monomerekre bomlani. A hőmérséklet növelésével a köztes fázist ($K_3C_{60} + \alpha - C_{60}$) lapcentrált köbös rácsszerkezet váltja föl. Ahogy a 4.5 ábrán is látható, hűtéskor a magas hőmérsékletű FCC állapot egy jelentős hiszterézis után gyorsan visszaalakul a szobahőmérsékleten jellemző struktúrába. [13]



4.5. ábra. A kísérlet megmutatta, hogy a KC_{60} fázisátalakulásai a hőmérsékletfüggvényében a mikrohullámú abszorpció alapján. A fémes jelleget mutató, ortorombos polimer szerkezet 147 °C környékén monomerizálódik, és FCC kősó fázisba alakul át, ami már félvezetőként viselkedik.

Alacsony hőmérsékleten hasonló jelenség játszódik le. Egyrészt egyidejűleg megfigyelhető egy alacsony hőmérsékletű *FCC* fázis is, de ez inkább melegítéskor, hűtéskor ugyanis elég gyorsan a dimer szerkezet válik uralkodóvá.

A fázisátalakulások hőmérsékletfüggése alapján azt a felismerést nyertük, amit Robert, Petit és Ficher [20] [21] is megállapított: alacsony hőmérsékleten metastabil állapotokról beszélhetünk és fémes viselkedést tapasztalunk, magas hőmérsékleten azonban élesen elkülönül egymástól az inkább félvezetőként jellemezhető K_3C_{60} és a szigetelő C_{60} .

Természetesen a mikrohullámok abszorbciója nem korlátozódik csak a mintára, a minta nélküli rendszer vesztesége -26,1 dBm, ebből az üreg hatását külön megfigyelhetjük, ugyanis jó közelítéssel igaz az alábbi egyenlet:

$$1/Q_{rendszer} = 1/Q_{minta} + 1/Q_{\ddot{u}reg} \tag{4.2}$$

Szerencsére az üreg hatása nem számottevő a jelenség ismertetésében, a majdnem konstans disszipáció a 4.7 ábrán látható módon csak tompítja a különbségeket, a görbe monotonitását nem változtatja meg, ezért a későbbiekben nem fogom külön megemlíteni.



4.6. ábra. A teljes ciklus.



4.7. ábra. Az (a) ábrán együtt látható a teljes rendszer, külön csak a minta és külön csak az üreg jósági tényezőjének változása a hőmérséklet függvényében. Az üreg hatását a (b) ábrán figyelhetjük meg a minta és teljes rendszer jósági tényezőinek arányaként.

4.2.2. Szén nanocsövek mikrohullámú ellenállása

Először dópolatlan szén nanocsövek mikrohullámú ellenállását vizsgáltam a hőmérséklet függvényében. Arra voltam kíváncsi, hogy a minta vezetőképessége hányszorosára változik. Az elméletek alapján sejteni lehet, hogy milyen jelleget fog mutatni a hőmérséklet függvényében.

Mint ahogy a dolgozat elején is ismertettem, a lokális szerkezetük mellett a szén nanocsövek rendelkeznek egy másodlagos szerkezettel is: a *Van der Waals* erők következtében a tengelyükkel párhuzamosan összetapadnak és ún. csőkötegeket alkotnak, aminek keresztmetszetében szoros pakolású hatszögrácsot figyelhetünk meg. Ezenfelül egy harmadlagos struktúrát is szokás említeni, ami a nanocsőkötegek rendezetlenségét jellemzi.



4.8. ábra. Egyfalú nanocso köteg nagyfelbontású elektronmikroszkópos képe [22] után

A lehetséges kiralitások figyelembevételével az egy egyfalú szén nanocső mintában 1:2 arányban találunk fémes és szigetelő nanocsöveket. [23] Mivel ismereteink szerint a kötegekben a különböző fémességű nanocsövek véletlenszerűen vannak jelen, gyakran használják a félvezető megnevezést is.

Ahhoz, hogy elektromos tulajdonságaik kvázi-klasszikusan tárgyalható legyenek, a gerjesztés paramétereire a korábban ismertetett megszorításokat kell tennünk. A vezetési sávban lévő elektronok n_e sűrűségének és a τ relaxációs időnek az ismeretében a fajlagos ellenállástenzor nemnulla komponenseire fönnáll a következő összefüggés:

$$\rho = \frac{m_{eff}}{n_e e^2} \frac{1}{\langle \tau \rangle} \tag{4.3}$$

Itt feltesszük, hogy az elektronokra az ütközések során teljesül a részletes egyensúly elve, azaz működik a relaxációs idő közelítés.

Alacsony hőmérsékleten a szennyezéseken való visszaszóródás dominál, ez az ellenálláshoz egy hőmérséklet-független járulékot ad, ha töltetlennek tekintjük a szennyező atomokat. $W_{\mathbf{kk'}}$ -vel jelölve a **k** állapotból a **k'** állapotba való átmenet valószínűségét, és elhanyagolva az optikai fononokkal való kölcsönhatás járulékát, a fázistér egy pontja közelében rugalmas szóródást szenvedő elektron ütközési integrálját a 4.4 egyenlet alapján számíthatjuk:

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \int \frac{d\mathbf{k'}}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k}\mathbf{k'}} \left(1 - \frac{\mathbf{k}\mathbf{k'}}{|\mathbf{k}||\mathbf{k'}|} \right)$$
(4.4)

Félvezetőkben a Debye-hőmérséklet felett az elektronok akusztikus fononokon való szóródása a relaxációs időre $\sim T^{-3/2}$ függést ad, míg fémekben ez $\sim T^{-1}$ -re módosul.

Viszont a vizsgálatok során a hőmérséklet széles skálán változott, ennek során az ütközések nem tekinthetőek teljesen rugalmasnak, ami tovább bonyolítja a hőmérséklettől való függést.

Az empirikus interpolációs görbe megbecsléséhez meg kell jegyeznünk, hogy a kémiai potenciál jó közelítéssel lineárisan változik a hőmérséklettel, ellenben ha a pozitív és a negatív töltéshordozók effektív tömegeinek az aránya közel megegyező, ettől is el lehet tekinteni. Így, ha a kémiai potenciál elég messze van mind a valenciasávtól, mind a vezetési sávtól, az elektronok sűrűségének hőmérsékletfüggésére a 4.5 egyenletet nyerjük:

$$n_e(T) = 2 \left(\frac{m_{eff} k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot e^{-\varepsilon_G/2k_B T}$$
(4.5)

Ezek fényében a jósági tényező hőmérsékletfüggése (α értéke $\approx \frac{3}{2}$):



$$Q \sim T^{-\alpha} \cdot e^{(1/T)} \tag{4.6}$$

4.9. ábra. Az (a) ábrán növekvő, a (b) ábrán csökkenő hőmérséklet mellett figyelhető meg a rendszer jósági tényezőjének változása. Az adatsorra illesztett exponenciális függvény egyenlete az árnyékhatású négyzetekben látható.

Az első minta vizsgálatakor a *cavity sweep* módszert alkalmaztam. A 4.9 ábrán a hőmérséklet emelkedése illetve csökkenése közben megfigyelt jósági tényező változása látható. Az exponenciális lecsengés ezen a hőmérséklet-tartományon nem igazán figyelhető

meg. A hűtés kezdetekor egy hiszterézis látható az adatsoron, az eltérés a hőmérő véges hőkapacitásából fakadhat. A kiugró pontok valószínűleg a hőmérséklet-változás felgyor-sulásakor keletkezhettek.

A második minta jósági tényezőjének hőmérsékletfüggését a *cavity read* módszerrel mértem meg. Egyszerre több ciklust is elvégeztem, a legalacsonyabb elért hőmérséklet -186,3 °C volt, és a legmagasabb: 399,3 °C. Az eredmények mindannyiszor jól reprodukálták az előbbieket, az adatokat originnel jelenítettem meg (4.10 ábra), majd a 4.6 arányosságnak megfelelő egyenletet illesztettem.



4.10. ábra. A cavity read módszerrel mért eredmények. Jól kivehető az exponenciális jelleg, az illesztett görbe egyenlete a táblázatban látható.

Végül lítiummal dópolt szén nanocsöveket is bevizsgáltam *cavity read* módszerrel, a mintát Szirmai készítette NH₃-ban. A manuálisan szabályozható, kezdő paraméterek teljesen megegyeztek a korábbiakkal:

- 16,1 dBm-es teljesítmény;
- 10⁻⁴ V érzékenység;
- 10 ms-os időállandó
- $\approx 25 \text{ kHz-es moduláló frekvencia.}$

A modulációs amplitúdót a szoftver szokatlanul nagynak állította be (a csúcs körül egy ≈ 120 MHz szélességű tartományból gyűjtött információt) a korábban ismertetett visszacsatolás-optimalizálás céljából.

A kapott adatokat originnel jelenítettem meg, ezek láthatóak a 4.11 és 4.12 ábrákon. Megállapítható, hogy a rendkívül nagy abszorpciójú nanostruktúra különös módon a hőmérséklet növekedésének hatására irreverzibilis folyamatokon ment keresztül, majd a harmadik fűtési-hűtési ciklus után állapota stabilizálódott és vezetőképessége tulajdonképpen érzéketlen lett a hőmérséklet-változásra.



4.11. ábra. A lítiummal dópolt szén nanocső jósági tényezőjének változásából arra lehet következtetni, hogy a szerkezet irreverzibilisen átalakult a hő hatására. Az ábrán jól látszik a két módszer közötti különbség a mérési pontosságban.

Az eredmények valamelyest meglepőek, ugyan a fémes jelleg nem érvényesül annyira, mintha káliummal végeztük volna az adalékolást, ahogy azt Dabóczi és Márkus [18] kutatásai kimutatták, de a vezetőképesség sokkal jobb lett.

Cavity sweep módszerrel is elvégeztem egy mérést: a kapott eredmények szórása egy nagyságrenddel nagyobb annak ellenére, hogy a 20 dBm-en üzemelő *HP sweeper* saját zaját előzetesen egy 10 dB-s attenuátorral elnyomtam! A jósági tényező olyan kicsi, hogy *cavity read* módszerrel nem kaptam kiértékelhető eredményt a mikrohullámú generátornak ebben az üzemmódjában.

A jelenség magyarázata, hogy a lítium ionizálódik és elektronokat ad át a nanocsöveknek. Mivel energetikailag kedvezőbb, először a fémes nanocsöveken jelenik töltéstöbblet. Hevítés hatására az alkáli fém egy része elpárolog, sőt az is elképzelhető, hogy a harmadlagos szerkezetben is változások következnek be. Tehát a dópolás mértékétől függ, hogy a nanocsöveknek mekkora hányada válik fémessé, minél kevesebb ez az érték, a vezetőképesség kvalitatív megváltozása annál nehezebben kimutatható.

Megjegyzésképpen: a lítium-ion akkumulátorok reális felhasználási területnek tűnhetnek, a kihívást a reverzibilis kapacitás megnövelése jelenti. A lítium-ion akkumulátorok azért nem tudják megőrizni a kapacitásukat, mert a a szilárd elektrolit határréteg (SEI) akadályozza az ionok mozgását (általában LiPF₆-ot használnak elektrolitnak). Minél hosszabb alkil lánccal rendelkezik egy oldószer, annál jobban megtisztítja a szénnanocsöveket SEI-től. A hosszabb alkilláncok általában apoláris jellegűek. Amennyiben a nanocső nem rendelkezik szubsztituensekkel, a hosszú apoláris láncok könnyen körbeveszik, és esetleg egyfajta micellát hozhatnak létre körülötte. Így a micella belsejében apoláris, míg kifelé valószínűleg polárisabb jellegű közeg jön létre, ami kedvez az elektrolit-poláris oldószermolekula-részlet kölcsönhatásának. [25]



4.12. ábra. Az irreverzibilis szerkezetváltozást szenvedett lítiummal dópolt szén nanocső minta vezetőképessége tulajdonképpen érzéketlen a hőmérséklet-változásra.

5. fejezet Összefoglalás

A dolgozatban áttekintettük a szén alapú nanostruktúrák fizikai tulajdonságait, és az alapkutatás szintjén bepillantást nyerhettünk abba, hogy a jövőben milyen szerepet tölthetnének be.

Ismertettem a káliummal interkalált C_{60} , a dópolatlan egyfalú szén nanocső, illetve a lítiummal dópolt szén nanocső vezetési tulajdonságait a hőmérséklet függvényében. A KC_{60} strukturális fázisátalakulásainak az ellenállásra gyakorolt hatását mérésekkel igazoltam, ill. megmutattam, hogy a lítiummal való dópolás a félvezető jelleget mutató szén nanocsöveknek fémes tulajdonságot kölcsönöz.

Összefoglaltam a mikrohullámú méréstechnika alapjait, és igazoltam, hogy a mikrohullámú ellenállásmérés alkalmas a vizsgálatra valamint a további kutatásokra, amennyiben kielégítő az elektron dinamikájának kvázi-klasszikus leírása.

Elsősorban a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen végzett méréseim eredményeire támaszkodtam, de fölhasználtam Bernáth és Simon adatait is. Remélem, hogy az ismeretek rendszerezésével a lehetséges alkalmazások tekintetében is hasznosan cselekedtem.

Irodalomjegyzék

- [1] J. Birnbaum and R. S. Williams, Physics Today, January 2000, p. 38.
- [2] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, Science **297**, 787 (2002).
- [3] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991)
- [4] K. S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306** (2004).
- [5] Sólyom Jenő: A modern szilárdtestfizika alapjai III. Kölcsönhatás az elektronok között, ELTE Eötvös kiadó (2003).
- [6] Tóvári Endre: Grafénen alapuló áramkörök készítése és transzport tulajdonságainak vizsgálata, Master's thesis, BME, Hungary (2011).
- [7] Galambos Máté: Alkálival interkalált szén-nanocsövek vizsgálata szilárdtest spektroszkópiával, Master's thesis, BME, Hungary (2010).
- [8] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris: Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications, Springer (2001).
- [9] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch: Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties, Wiley-VCH (2004).
- [10] Szirmai Péter: Elektronspin-rezonancia alkáli atommal dópolt szén nanocsövekben, Bachelor's thesis, BME, Hungary (2011).
- [11] V. Zólyomi, J. Kürti: Elméleti számítások vegyes nanocső minták állapotsűrűségére, Nem publikált eredmény.
- [12] Qiao, Rui; Roberts, Aaron P.; Mount, Andrew S.; Klaine, Stephen J.; Ke, Pu Chun: Translocation of C_{60} and Its Derivatives Across a Lipid Bilayer, Nano Letters, Retrieved 4 September (2010).
- [13] G. Faigel, G. Bortel, M. Tegze, L. Granasy, S. Pekker, G. Oszlanyi: Distribution of K ions in intermediate KC₆₀, Phys Rev B 52 (5): 3199-3205 (1995)
- [14] Fábián Gábor: Elektron spin rezonancia szén nanocsöveken, Bachelor's thesis, BME, Hungary (2009).

- [15] D.-N. Peligrad, B. Nebendahl, M. Mehring, A. Dulčić, M. Požek: An ac method for the precise measurement of Q-factor and resonance frequency of a microwave cavity, Review of Scientific Instruments 72, 1876 (2001)
- [16] Gyüre Balázs: Elektron spin rezonancia spektrométer fejlesztése, Bachelor's thesis, BME, Hungary (2011).
- [17] Sólyom Jenő: A modern szilárdtestfizika alapjai II. Elektronok a szilárd testekben, ELTE Eötvös kiadó (2003).
- [18] Dabóczi Mátyás, Márkus Bence: Szén nanocsövek elektromos vezetési tulajdonságai, Önálló kutatás, Budapest (2009).
- [19] Stanford Research Systems: *MODEL SR830 DSP Lock-In Amplifier*, Sunnyvale (2011).
- [20] J. Robert, P. Petit, J.E. Fischer: *Phase instabilities in KC*₆₀, Elsevier, Synthetic Metals **77**:119-121 (1996).
- [21] J. Robert, P. Petit, J.E. Fischer: Phase transformations and kinetics studies of phase instabilities in KC₆₀, Elsevier, Physica C 262, 27-32 (1996).
- [22] 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).
- [23] F. Simon: Rezgési- és mágneses rezonancia spektroszkópia szén nanocsöveken, MTA Doktori Értekezés, Budapest (2007).
- [24] Kazuaki Toyoura, Yukinori Koyama, Akihide Kuwabara, Isao Tanaka: Effects of Off-Stoichiometry of LiC₆ on the Lithium Diffusion Mechanism and Diffusivity by First Principles Calculations, J. Phys. Chem. C 114, 2375–2379 (2010).