

# Alkálival interkalált szén-nanocsövek vizsgálata szilárdtest spektroszkópiával

Galambos Máté

Diploma dolgozat

Témavezető: Dr. Simon Ferenc

BME, 2010

### Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom szüleimnek és családomnak, akik tanulmányaimhoz és a nyugodt munkához a feltételeket biztosították. Hálával tartozom témavezetőmnek, Dr. Simon Ferencnek, aki bevezetett a tudományos munka világába, aki útmutatásával segített eligazodni a kísérleti munka technikai és elméleti hátterében, aki bepillantást engedett a konferenciák világába, és lehetővé tette, hogy részt vehessek tudományos publikációk elkészítésében. Köszönettel tartozom Dr. Jánossy Andrásnak és csoportja minden tagjának, akik munkámat mind szakmailag, mind emberileg segítették. A külföldön végzett szakmai gyakorlatért, a tapasztalatszerzés lehetőségéért és a külföldön való tartózkodásom anyagai támogatásáért köszönettel tartozom Dr. Forró Lászlónak és csoportja minden tagjának. Köszönettel tartozom Dr. Rockenbauer Antalnak és csoportjának, hogy a KKKI-ban található ESR berendezésekhez hozzáférést biztosítottak. Köszönettel tartozom Zólyomi Viktornak és Koltai Jánosnak a nanocső pormintára kiátlagolt állapotsűrűség elméleti meghatározásáért. Végül, de nem utolsó pedig hálával tartozom Vörös Márton Andrásnak. hogy hozzájárult sorban diplomadolgozatom elkészítéséhez az 5. ábra háromdimenziós grafikájával.

# Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	2
Tartalomjegyzék	3
1. Bevezető	4
2. Elméleti alapok	5
2.1 Nanocsövek fizikájának alapjai	5
2.2 Rezonancia módszerek alapjai	12
2.3 Mikrohullámú ellenállásmérés alapjai	
3. Kísérleti technika	25
3.1 Minták és mintaelőkészítés	25
3.2 Gőzfázisú dópolás	25
3.3 Dópolás folyékony ammónia segítségével	
3.4 Ex situ mikrohullámú ellenállásmérés	
3.5 In situ ellenállásmérés	
3.6 Elektronspin-rezonancia	
4. Eredmények és értelmezésük	
4.1 Gőzfázisú ex situ dópolás	
4.2 Gőzfázisú in situ dópolás	
4.3 Dópolás ammónia segítségével	
5. Összefoglalás	
Hivatkozások	45

### 1. Bevezető

Az egyfalú szén nanocsövek (a továbbiakban nanocsövek) különleges mechanikai és elektronikai tulajdonságokkal rendelkeznek, emiatt jövőbeli elektronikai eszközök ígéretes alapanyagai lehetnek [1]. Az alkalmazási lehetőségek jobb kihasználásához azonban további vizsgálatokra van szükség. Még napjainkban is vannak olyan, egyelőre nyitott technikai problémák – mint például jól meghatározott geometriai és vezetési tulajdonságú nanocsövek növesztése – melyek megoldásra várnak. A vizsgálataink során a nanocső mintákat alkáli fémek atomjaival dópoltuk, ezzel elektronokat juttattunk rájuk. Ez a módszer lehetővé teszi az elektronikus tulajdonságok megváltoztatását, az így kapott minták vizsgálata pedig hozzájárul az elektronikus viselkedés jobb megértéséhez, és ezzel a jobb ipari alkalmazhatósághoz. Két kísérleti technikát alkalmaztunk a nanocsövek vizsgálatára: mikrohullámú ellenállásmérést, és elektronspin-rezonanciát.

A mikrohullámú ellenállásmérés egy kontaktus nélküli módszer, mely során a mintát egy rezonátorüregbe helyezve, az üreg jósági tényezőjének változásából meghatározható a vezetőképesség. Ennek a módszernek többféle előnye van a hagyományos kontaktusos módszerrel szemben. Egyrészt a nanocsövek speciális geometriája miatt (azaz nanoszkópikus méretben rendezett csövek, gyenge cső-cső kontaktusokkal) a hagyományos vezető kontaktusok használata rendkívül nehéz és körülményes művelet, másrészt magán a kontaktuson kialakuló fém-félvezető határfelületi jelenségek sok esetben lehetetlenné teszik, hogy egyértelmű eredményeket lehessen kapni, harmadrészt a módszer alkalmas levegő érzékeny minták mérésére is, mint amilyenek az alkálival dópolt nanocsövek. A kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy szaturációig történő dópolás hatására a minta vezetőképessége megtízszereződik, és elveszti hőmérsékletfüggését, így félvezető helyett inkább szennyezett fémként viselkedik.

Az elektronspin-rezonancia a párosítatlan elektronok szuszceptibilitásának mérésére alkalmas, mégpedig a módszer spektroszkópiai jellegéből adódóan egy adott mintában jelenlévő különböző mágneses fázisok elkülönítésére is lehetőséget ad. Ez igen fontos a nanocső minták esetén, mivel a szintézisük során elkerülhetetlenül a mintába kerülő katalizátorok külső mágneses térben aránylag nagy mágnesezettséget mutathatnak. Ez a mágnesezettség a fázis szempontjából érdektelen háttér, mely elektronspin-rezonancia nanocső az elkülöníthető vizsgálatokban nanocsövek saját szuszceptibilitásából a származó mágnesezettségtől. További előny, hogy fémes elektronok esetén az elektronspin-rezonancia módszer kizárólag a Fermi felületről ad információt, vagyis a jel a vezetési elektronoktól származik. A mi mintáink esetén pontosan ez a helyzet, így az általunk mért jel intenzitása a vezetési elektronok Pauli szuszceptibilitásával arányos, ami az állapotsűrűség függvénye. Ez egyben lehetőséget ad a vezetési elektronok állapotsűrűségének mérésére, és arra, hogy a mért értékeket összehasonlíthassuk elméleti eredményekkel.

A dópolás szempontjából az elektronspin-rezonancia vizsgálat azért érdekes, mert a nanocsövekre juttatott elektronok igyekeznek a lehető legalacsonyabb energiaszintet betölteni, így a Fermi szintet el lehet tolni az energiatengely mentén, elektron donorokkal a nagyobb energiás állapotok felé, míg elektron akceptor anyagokkal (pl. bróm) az alacsonyabb energiás állapotok irányába. Így a dópolás és elektronspin-rezonancia módszer kombinációjával az állapotsűrűség válik mérhetővé.

### 2. Elméleti alapok

### 2.1 Nanocsövek fizikájának alapjai

#### 2.1.1 Geometria

A nanocsövek a szén allotróp módosulatai, tulajdonképpen csőszerű óriásmolekulák, melyeknek a mérete hossztengelyük mentén akár makroszkopikus is lehet. Legegyszerűbben úgy lehet őket elképzelni, mint a grafit egy atomi réteg vastagságú síkjainak (az úgynevezett *grafén* síkoknak) a hengerré tekert változatát. A hasonlóság miatt bevezetésként nem árt a grafitról és a grafénről is szólni egy keveset.

A grafit rétegrács szerkezetű, melynek minden rétegében az atomok hatszögek csúcsaiban helyezkednek el. A kristályban a szénatomok  $sp^2$  elektron konfigurációval vannak jelen, aminek azaz eredménye, hogy a hatszögek által alkotott síkban az atomok közti kötés igen erős, ugyanakkor a síkra merőlegesen jóval gyengébb, így a grafit síkjai könnyen elválnak egymástól. Ez a magyarázata a grafit mechanikai tulajdonságainak, és ez teszi alkalmassá például arra, hogy a ceruzában írásra használhassuk, ilyenkor ugyanis a grafit szemcséi a lazán kötött síkok mentén válnak le a ceruza hegyéről, és kenődnek rá a papírra.

Egy grafén sík minden atomjának helyvektorát meg lehet adni a *primitív rácsvektorok* egész számokkal képzett lineáris kombinációjaként. Ugyanezeknek a primitív rácsvektoroknak a segítségével definiálni lehet egy másik vektort, az úgynevezett *kiralitás vektort* [2], ami meghatározza, hogyan kell kivágni azt a téglalapot a grafénből, amit nanocsővé tekerünk fel, így ez a vektor a hossz kivételével a nanocső minden lényeges tulajdonságáról számot tud adni.

Nyilvánvaló, hogy egyrészt a téglalap többféle irányban vágható ki a síkból, másrészt, hogy ez az irány nem teljesen tetszőleges, mivel a széleknek illeszkedniük kell egymáshoz. A megengedett geometriai irányokat úgy jelölhetjük ki a kiralitásvektor segítségével, hogy veszünk két szénatomot, ezek közül az egyik a vektor kezdőpontja, másik pedig a végpontja lesz. A vektorra a kezdő és végpontban két merőleges egyenest állítunk, és e mentén a két egyenes mentén vágunk ki egy csíkot a grafénből. Ezek után a grafénsíkot meghajlítjuk, és a csík két szélét összeillesztjük úgy, hogy a kiralitásvektor kezdő és végpontja egybeessen. Magát a kiralitásvektor a primitív rácsvektorok bázisában szokás felírni, így komponensei (n és m) minden esetben egész számok.



1. ábra A grafén sematikus kristályrácsa az elemi bázisvektorok megadásával. Az A vektor köti össze a nanocsövön az ekvivalens szén atomokat.

Eltérő kiralitásvektorok esetén a csövek szabad végein eltérő szerkezet figyelhető meg, például n=m esetben úgynevezett *armchair* (*karosszék*), míg m=0 esetben *zig-zag* (*cikk-cakk*) szerkezetet láthatunk. A fenti magyarázatból világos, hogy a kiralitásvektor komponensei egy-egyértelműen meghatározzák a cső átmérőjét, a következő, (1) képlet szerint [3]:

$$d = \frac{a_0 \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}{\pi} \tag{1}$$

Ahol *d* az átmérő,  $a_0$  pedig az atomok közti kötéstávolság, ami 0,142 nm, egy tipikus nanocső átmérő pedig 1-2 nm körül van. Ez a képlet a későbbiekben igen fontos lesz, mivel a cső elektronikus tulajdonságait is a kiralitás határozza meg, azonban mi általában az átmérőt ismerjük.

Magának a csőnek a hossza az átmérő százezerszerese, vagy akár milliószorosa is lehet, ami kvázi egydimenzionális jelleget ad a nanocsöveknek. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy a nanocsövek hossza akár a centiméteres tartományt is elérheti.

A nanocsövek falában minden szénatom ekvivalens és továbbra is az  $sp^2$ -höz igen hasonló elektron konfigurációval van jelen. Ebből látszik, hogy magának a csőnek egészen extrém mechanikai tulajdonságai vannak, ami ígéretessé teszi jövőbeli anyagok és szerkezetek alapanyagaként.

A teljesség kedvéért érdemes megemlíteni, hogy léteznek többfalú nanocsövek is, ezeket úgy lehet elképzelni, mint több, eltérő átmérőjű, egymásba helyezett csövet. Mi a kísérleteink során kizárólag egyfalú nanocsövekkel foglalkoztunk, így a továbbiakban, ha a nanocsövet említünk, akkor azalatt automatikusan egyfalú szén nanocsövet értünk.



2. ábra Kétfalú szén nanocső sematikus szerkezete.

A gyakorlatban a csöveket nem a grafén síkjából vágják ki, hanem egyéb módszerekkel állítják elő, például aromás szénvegyületek gőzéből növesztik katalizátor segítségével, vagy lézerrel párologtatnak el grafit-katalizátor kompozitot inert gázban, ami egy hűtött felületen nanocsövek formájában kondenzálódik. Mi mind a két fent említett módszerrel előállított nanocsövekkel kísérleteztünk, azonban az itt közölt eredményeink kizárólag az aromás vegyületekből katalitikus növesztéssel előállított nanocsövekre korlátozódnak.

Vizsgálataink során mindig nagyszámú csőből alkotott pormintát használtunk, mely többféle, eltérő átmérőjű cső keveréke. A tapasztalat azt mutatja [3], hogy egy ilyen pormintában a különböző átmérőjű nanocsövek előfordulási gyakorisága egy Gauss függvénnyel írható le, aminek meghatározott átmérőnél van maximuma, és a minta minőségére jellemző a félértékszélessége.

Egy reális nanocső pormintában további, másodlagos szerkezetet is találhatunk, ugyanis a csövek hossztengelyük mentén a Van der Waals erők következtében összetapadnak, és kötegeket képeznek (lád 3. ábra).



3. ábra Bal oldali panel: (a) nanocsövek gyakoriságának eloszlása egy tipikus mintában, (b) kinagyított átmérőeloszlás a kiralitásindexek megadásával. Jobb oldali panel: szén nanocső köteg nagyfelbontású elektronmikroszkóppal készült képe [4].

#### 2.1.2 Elektronikus szerkezet

A geometriai szerkezethez hasonlóan a nanocsövek elektronikus tulajdonságai is a grafénból származtathatók.

A grafén sávszerkezetére nézve egy nulla tiltott sávval rendelkező fél-fém, melynek vezetési és vegyértéksávjai egyetlen pontban, a Brillouin zóna *K* pontjában érintik egymást.



**4. ábra** Grafén sávszerkezete. Vegyük észre, hogy a teljesen betöltött vegyértéksáv, és a teljesen üres vezetési sáv a Brillouin zóna határán a 6 darab K pontban érintkezik.

Miben különbözik ettől a nanocsövek sávszerkezete? Az első és legfontosabb különbség, hogy a nanocső nem kettő, hanem csak egydimenziós szerkezet. Ennek azaz eredménye, hogy a k térben csak a cső hossztengelyéhez tartozó irányban hasadnak fel és szélesednek sávvá az elektronállapotok. Tehát míg a hossztengelynek megfelelő irányban folytonos elektron diszperziót találunk, addig a cső falára merőlegesen, illetve körben a cső fala mentén molekulaszerű, diszkrét állapotokat láthatunk. Röviden összefoglalva egy nanocső a tengelye mentén kristályként, minden más irányban molekulaként viselkedik.

A szorosan kötött elektron közelítésben számolt eredmények szerint a kiralitásvektor meghatározza, hogy a hossztengely mentén a nanocső milyen kristályként viselkedik. Egy (n,m) kiralitású nanocső fémes, ha *n*-*m* maradék nélkül osztható hárommal, és szigetelő (néhány elektronvoltos tiltott sávval), amennyiben a kiralitás indexek különbsége nem osztható hárommal.

Ez nagyszámú nanocsőből alkotott mintánál, ha egyenletes eloszlású a nanocsövek kiralitása, azt jelenti, hogy a mintában 2:1 arányban lesznek jelen szigetelő illetve fémes nanocsövek. Makroszkópikus méretekben azonban a mintáink szigetelő tulajdonságot fognak mutatni, mivel, bár egy adott irányban a csövek 1/3-a jól vezet, az egymással való kontaktusaik nem elégségesek ahhoz, hogy perkoláció alakuljon ki.

Egy valódi mintáról nem mondhatjuk, hogy minden kiralitás egyenlő valószínüséggel fordul elő benne, azonban az átmérők Gauss eloszlása azt eredményezi, hogy a szigetelő és fémes nanocsövek aránya a fenti példához hasonlóan 2:1, így az előző következtetésünk reális mintákra is érvényes.

A kvázi egydimenzionalitásnak további következménye, hogy az állapotsűrűségben kiugró csúcsokat, úgynevezett *Van Hove szingularitásokat* találunk a Fermi energiára szimmetrikusan [5]. Érdekes megjegyezni, hogy egymáshoz közeli átmérőjű nanocsövek állapotsűrűsége is erősen különbözhet egymástól. Erre jó példa az 5. ábrán látható két állapotsűrűség, mely egy (10,10) illetve (11,9) kiralitású nanocsőtől származik. Látható, hogy alakjuk teljesen különböző, átmérőjük azonban alig 0,15%-al tér el egymástól.



5. ábra Felül: egy (10,10) kiralitású fémes nanocső háromdimenziós képe és állapotsűrűsége az energia függvényében. Alul: (11,9) kiralitású félvezető nanocső és állapotsűrűsége. Vegyük észre, hogy bár igen hasonló a két nanocső átmérője, az állapotsűrűségük jellege nagyon különböző.

A gyakorlatban a helyzet ennél jóval bonyolultabb. Mivel nem egy, hanem többféle kiralitású nanocső előfordul egy katalitikusan növesztett mintában, így ezek állapotsűrűségei mind eltérnek egymástól. Az egyetlen dolog, amit ilyen esetben tenni lehet, hogy minden előforduló kiralitásra elméleti úton kiszámoljuk az állapotsűrűséget, majd az összes eredményt az előfordulás gyakoriságával súlyozva összeadjuk, így kaphatunk egy, a minta egészére

jellemző átlagos állapotsűrűséget, mellyel az elvégzett mérések eredményeit összehasonlíthatjuk. Ezt a számolást Zólyomi Viktor és Koltai János végezték el, és eredményeik az alábbi 6. ábrán megtekinthetők.



6. ábra Szén nanocső minta átlagolt állapotsűrűsége a Fermi szint eltolódásának függvényében.

#### 2.2 Rezonancia módszerek alapjai

#### 2.2.1 Elektron mágnessége

Az elektronok rendelkeznek mozgásuktól független, belső impulzusmomentummal, amit *spinnek* nevezünk.

Ezt először a *Stren-Gerlach kísérletben* mutatták ki 1922-ben. A kísérlet során semleges ezüst atomokat lőttek inhomogén mágneses térbe, majd a túloldalon, egy ernyőn fogták fel őket, és azt figyelték, hogy eltérülnek-e a mágneses tér hatására.

Az akkori várakozás az volt, hogy mivel az ezüst esetében az elektronok pályamomentuma nulla, ezért az inhomogén mágneses téren való áthaladáskor az atomra csak akkor hathat eltérítő erő, ha maguknak az elektronoknak van perdületük. A kísérlet eredménye az lett, hogy az ezüstnyaláb eltérült ugyan - ami a spin létezését igazolta - de az akkori, klasszikus elképzelésekkel ellentétben az ernyőn nem egy folytonos eloszlást kaptak, hanem két diszkrét pontot. Ez azt mutatja, hogy a klasszikus perdülettel szemben a spin nem vehet fel akármilyen értéket, kizárólag  $+\hbar/2$  és  $-\hbar/2$  lehet a nagysága, vagy ahogy a kísérletben szereplő mágneses tér Z iránya miatt nevezni szokták, *fel* és *le* állapotban lehet.

Később Pauli megmutatta, hogy ha a spin valóban az elektron perdületének klasszikus értelmezéséből származna, akkor a részecske felszínének a fénynél gyorsabban kellene forognia, ami a relativitáselmélet szerint lehetetlen. Ennek magyarázata, hogy a spin egy relativisztikus kvantumjelenség, azonban a klasszikus perdület és spin között számtalan hasonlóság van.

Az egyik hasonlóság, hogy mivel az elektronnak töltése van, ezért a spin miatt mágneses momentuma is lesz, ami a spinnel párhuzamos, és egy konstans szorzó, az úgynevezett *giromágneses faktor* (vagy más néven *giromágneses tényező*) segítségével egyik a másikból kiszámolható:

$$\vec{\mu} = -\gamma \cdot \hbar \cdot \vec{S} \qquad (2)$$

Ahol  $\vec{\mu}$  a mágneses momentum,  $\vec{S}$  a  $\hbar$  egységekben mért spin,  $\gamma$  pedig a giromágneses tényező, ami egy természeti állandókból számolható konstans:

$$\gamma = \frac{-q_e}{2m_e} g_e = \frac{g_e \cdot \mu_B}{\hbar} \approx 1,76 \cdot 10^{11} \frac{rad}{s \cdot T}$$
(3)

Ahol  $q_e$  az elektron töltése,  $m_e$  az elektron tömege,  $g_e$  az elektron *g-faktora*: egy kettő körüli ( $g_e$ =2,0023), dimenzió nélküli szám,  $\mu_B$ =9,27·10<sup>-24</sup> *J*/*T* pedig a *Bohr-magneton*. A g-faktor kettőtől való eltérését kvantum-elektrodinamikai korrekciók okozzák.

Ezzel tisztáztuk a spin mibenlétét, és a mágneses momentumhoz fűződő kapcsolatát. Minket később az fog érdekelni, hogyan viselkednek az anyagban az ilyen momentumok mágneses térben, és van-e esetleg lehetőségünk arra, hogy pusztán mágneses terek segítségével manipuláljuk őket. Ennek eldöntéséhez szükségünk lesz a spin Hamilton operátorára, amiből majd a momentum mozgásegyenletét meghatározzuk.

Mivel az elektronnak mágneses momentuma van, ezért külső mágneses térbe helyezve az energiája függeni fog a momentum irányától.

Ekkor a részecske energiáját befolyásoló minden egyéb tagot elhanyagolva a *Hamilton* operátor:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \tag{4}$$

A momentum nagyságát behelyettesítve:

$$H = g_e \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} \tag{5}$$

A fenti (5) képletből kiderül, hogy ha a mágneses tér nem nulla, akkor az eltérő spinű, de minden más tekintetben azonos elektron-állapotok nem lesznek azonos energiájúak, más szóval *degenerációjuk megszűnik*. Ezt nevezzük *Zeeman felhasadásnak*, és ennek eredményeképpen a két lehetséges állapot között létrejött energiakülönbség nagysága:

$$\Delta E = g_e \mu_B B \tag{6}$$

Ebből már sejteni lehet, hogy a két állapot között egy megfelelő energiájú foton átmenetet hozhat létre. Ezzel elméletileg meghatározható a *g* faktor az abszorbeálódott foton hullámhosszából és a mágneses tér nagyságából, mivel:

$$\hbar\omega = \Delta E = g_e \mu_B B \tag{7}$$

Ezzel meghatároztuk a rezonáns átmenet helyét a mágneses tér, és a gerjesztő frekvencia függvényében. Ahhoz, hogy árnyaltabb képet kapjunk a jelenségről, először határozzuk meg a mágneses momentum mozgásegyenletét ismert mágneses térben.

A kvantummechanika törvényeinek megfelelően a spin időfejlődése kiszámolható a Hamilton operátor és a spin megfelelő komponenseinek felcserélési relációjából. Az így kapott eredményt a giromágneses tényezővel megszorozva megkaphatjuk a mágneses momentum időfejlődését:

$$\dot{\vec{\mu}} = \gamma \cdot \vec{\mu} \times \vec{B} \qquad (8)$$

A (8) egyenletnek a megoldása statikus mágneses tér esetén egy  $\vec{B}$  tengely körüli precesszió, aminek frekvenciája, az úgynevezett *Larmor frekvencia*:

$$\omega_{Larmor} = \gamma \cdot B \tag{9}$$

Mivel mi egyes spinek és momentumok helyett makroszkopikus anyagi rendszerekkel akarunk foglakozni, bevezethetjük az azonos irányba álló mágneses momentumok térfogati átlagából adódó mágnesezettséget, amire a mozgásegyenlet:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \cdot \vec{M} \times \vec{B} \tag{10}$$

(10) megoldása is precesszió a korábban meghatározott Larmor frekvenciával.

#### 2.2.2 A Bloch-egyenletek

Eddigi eredményeinkben figyelmen kívül hagytunk minden olyan hatást, ami nem az elektron spinjének és a mágneses térnek a kölcsönhatásából származik. Ezzel szemben reális esetben a Hamilton operátornak egyéb tagjai is vannak:

$$H = -\vec{m} \cdot \vec{B} + \cdots \tag{11}$$

Ennek az a következménye, hogy a mozgásegyenletben is újabb tagok jelennek meg:

$$\vec{M} = \gamma \cdot \vec{M} \times \vec{B} + \cdots \tag{12}$$

Ezeket a kölcsönhatási tagokat nem ismerjük, fizikai intuíciónk azonban azt súgja, hogy a környezettel való kölcsönhatás, mint a precessziós mozgást csillapító ellenállás fog megjelenni. Így érdemes a lehető legegyszerűbb alakú matematikai összefüggéssel dolgozni, ami egy ilyen csillapítást kellően általánosan kezelni tud.

A Z irányú mágneses tér esetén a mágnesezettség három komponensének időfejlődése a következő három egyenlettel kezelhető:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma \cdot \left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_x - \frac{M_x}{T_2}$$
(13)  
$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma \cdot \left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_y - \frac{M_y}{T_2}$$
(14)  
$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma \cdot \left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$
(15)

Ahol  $M_0$  a  $B_0$  nagyságú külső mágneses térhez és adott hőmérséklethez tartozó egyensúlyi mágnesezettség.

Hangsúlyozni kell, hogy ezek az úgynevezett *Bloch egyenletek* nem egzakt levezetés eredményei, hanem a fizikai intuíció által sugallt, a környezet disszipációs hatásait egyszerű matematikai eszközökkel figyelembe vevő empirikus képletek.

Ezeknek az egyenleteknek a megoldása szintén egyfajta precesszió, de a korábbi egyenletből származó megoldástól eltérően ennek megvan az a tulajdonsága, hogy a statikus Z irányú mágneses térben precesszáló momentumok (és ezzel a mágnesezettség) idővel energiát veszítenek, és lassan beállnak a Z tengely irányába. Ennek a folyamatnak a karakterisztikus idejét adják meg az egyenletben szereplő  $T_1$  és  $T_2$  konstansok, mindkettő anyagi jellemző.

 $T_1$  ad számot a spinek és az őket befogadó környezet között lezajló úgynevezett *spin-rács kölcsönhatásról*, míg  $T_2$  a spinek egymás közötti *spin-spin kölcsönhatásaiból* származó energiacseréjét írja le.

Mivel minden lehetséges megoldás valamiféle  $\omega_L$  frekvenciájú precesszió, a könnyebb kezelhetőség érdekében a Bloch egyenleteket szokás egy Z tengely körül forgó koordinátarendszerben felírni, melynek perdülete:

$$\vec{\Omega} = (0, 0, \omega_L) \tag{16}$$

Ekkor az egyenletek alakja:

$$\frac{dM'_x}{dt} - \left(\vec{M'} \times \vec{\Omega}\right)_x = \gamma \cdot \left(\vec{M'} \times \vec{B}\right)_x - \frac{M'_x}{T_2}$$
(17)

$$\frac{dM'_{y}}{dt} - \left(\vec{M}' \times \vec{\Omega}\right)_{y} = \gamma \cdot \left(\vec{M}' \times \vec{B}\right)_{y} - \frac{M'_{y}}{T_{2}}$$
(18)

$$\frac{dM'_z}{dt} - \left(\vec{M}' \times \vec{\Omega}\right)_z = \gamma \cdot \left(\vec{M}' \times \vec{B}\right)_z + \frac{M_0 - M'_z}{T_1}$$
(19)

#### 2.2.3 A gerjesztés, mint perturbáció

Eddig azzal foglalkoztunk, hogy milyen eredményre vezet a mozgásegyenlet egy nagy, Z irányú  $\vec{B}_0$  mágneses tér esetén. Most vizsgáljuk meg, hogy mi történik, ha ehhez a mágneses térhez egy kisebb, de az xy síkban időben szinuszosan váltakozó perturbáló mágneses teret adunk. Ez a perturbáló tér fogja játszani a korábban már említett gerjesztő foton szerepét.

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 \qquad (20)$$
$$\vec{B}_1 = B_1 \left( \vec{i} \cdot \cos(\omega \cdot t) + \vec{j} \cdot \sin(\omega \cdot t) \right) \qquad (21)$$

Ekkor a tranziens elhanyagolásával a megoldás a forgó koordinátarendszerben:

$$M'_{x} = \omega_{L} \chi_{0} \frac{T_{2}}{1 + (\omega_{L} - \omega)^{2} T_{2}^{2} + \gamma^{2} B_{1}^{2} T_{1} T_{2}} \cdot B_{1} \cdot \frac{1}{\mu_{0}}$$
(22)  
$$M'_{y} = \omega_{L} \chi_{0} \frac{(\omega_{L} - \omega) T_{2}^{2}}{1 + (\omega_{L} - \omega)^{2} T_{2}^{2} + \gamma^{2} B_{1}^{2} T_{1} T_{2}} \cdot B_{1} \cdot \frac{1}{\mu_{0}}$$
(23)

Ahol  $\chi_0$  a mágneses szuszceptibilitás, vagyis adott külső mágneses tér és az anyag belső mágnesezettségének aránya:

$$\chi_0 = \mu_0 \frac{M_0}{B_0}$$
 (24)

Mindezt a laboratóriumi, tehát nem forgó rendszerben felírva:

$$M_{x} = M'_{x} \cos(\omega \cdot t) + M'_{y} \sin(\omega \cdot t)$$
(25)

Az előző végeredmény egy speciális esete, ha a perturbáló mágneses tér X irányban lineárisan polarizált, más szóval, ha lineárisan polarizált fotonnal gerjesztjük a rendszert. Ekkor:

$$\vec{B}_1 = B_{X0} \left( \cos(\omega \cdot t), 0, 0 \right) \tag{26}$$

Ezzel az X irányú mágnesezettség:

$$M_{x} = \frac{1}{\mu_{0}} \left( \chi' \sin(\omega \cdot t) + \chi'' \cos(\omega \cdot t) \right)$$
(27)

ahol:

$$\chi'(\omega) = \omega_L \chi_0 \frac{(\omega_L - \omega)T_2^2}{1 + (\omega_L - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$$
(28)  
$$\chi''(\omega) = \omega_L \chi_0 \frac{T_2}{1 + (\omega_L - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$$
(29)

 $\chi$ ' és  $\chi$ ''a *komplex szuszceptibilitás* valós és képzetes része:

$$\chi = \chi' - i\chi'' \qquad (30)$$

Abban az esetben, ha a perturbáció teljesítménye kellően kicsi, a  $B_1^2$ -et tartalmazó tag eltűnik. Ebben az úgynevezett *szaturációmentes határesetben* (28) és (29) képleteket tovább lehet egyszerűsíteni:

$$\chi'_{NSL}(\omega) = \omega_L \chi_0 \frac{(\omega_L - \omega)T_2^2}{1 + (\omega_L - \omega)^2 T_2^2}$$
(31)

$$\chi_{NSL}''(\omega) = \omega_L \chi_0 \frac{T_2}{1 + (\omega_L - \omega)^2 T_2^2}$$
(32)

 $\chi$ '' (32) képletéből látszik, hogy az egy Lorentz görbe. Szaturációmentes határesetben a görbe maximumhelye a g-faktorral, az amplitúdója a térfogategységre eső spinek számával, a félértékszélesség pedig a spin-spin relaxációs idő reciprokával,  $1/T_2$ -vel lesz arányos.

Ezzel tisztáztuk, hogyan lehet periodikusan változó mágneses térrel befolyásolni az egyes spineket az anyagban, illetve, hogy pontosan milyen alakú abszorpciós jelet várunk, és ez milyen összefüggésben van a vizsgált minta egyes fizikai tulajdonságaival.

#### 2.2.4 Az elektronspin-rezonancia spektrum felvétele

Az elektronspin-rezonancia spektrum (vagy röviden ESR spektrum) felvételének szokásos módja az, hogy konstans  $\omega$  frekvenciájú perturbáció mellett, ami a mikrohullámú tartományba esik, változtatják a mágneses teret, és mérik a mikrohullámok abszorpcióját, ami arányos  $\chi$ ''-vel (lásd a 32-es képletet). 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 technikailag könnyen kivitelezhető feladat.

Az elektronspin-rezonancia módszerrel kapcsolatban meg kell még említeni azt a gyakorlati részletet, hogy 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. Így ha a mintánk válaszjelét *lock-in* technikával mérjük, melyben a moduláció játssza a referencia jel szerepét, akkor az eredmény gyakorlatilag egy derivált jel, melynek fontos paramétere a moduláció amplitúdója, 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 derivált spektrumból a jel paraméterei derivált Lorentz függvény illesztésével meghatározhatóak.

#### 2.2.5 A hiperfinom felhasadás

Eddig megvizsgáltuk, hogyan hat a külső mágneses tér tisztán az elektronspinekre. Olyan esetben azonban, amikor az elektronok környezetében olyan atommagok vannak, melyeknek nem nulla mágneses momentuma van, a helyzet némileg különbözik ettől, ugyanis a külső tér hatására a magok mágneses momentuma a Boltzman statisztika által megszabott valószínűséggel beáll valamely sajátállapotba, és a teljes rendszer Hamilton operátorában megjelenik a magok Zeeman-felhasadása is:

$$H = g\mu_B \vec{B}\vec{S} + \gamma_n \hbar \vec{B}\vec{I}$$
(33)

Ahol  $\gamma_n$  a magra jellemző konstans,  $\vec{S}$  az elktronspin,  $\vec{I}$  pedig a magspin.

Mivel az adott mag momentuma által keltett mágneses tér lokálisan hozzáadódik az elektron energiájának Zeeman felhasadást létrehozó külső mágneses térhez, ez egy további felhasadást eredményez. A teljes Hamilton operátor így a mag és elektron kölcsönhatását is figyelembe véve:

$$H = g\mu_B \vec{B}\vec{S} + \gamma_n \hbar \vec{B}\vec{I} + A\vec{S}\vec{I}$$
(34)

Ahol *A* a *hiperfinom csatolási állandó*, mely bár általános esetben tenzor, izotróp esetben felírható konstansként, és a továbbiakban csak ezzel az esettel fogunk foglalkozni, hiszen az általunk vizsgált *MnO:MgO* porminták esetén izotróp hiperfinom kölcsönhatás mérhető.

A Schrödinger egyenletet felírhatjuk mind (33), mind (34) Hamilton operátorok behelyettesítésével, ezek közül az előbbi könnyen megoldható, ez alapján pedig kereshetjük az utóbbi megoldását perturbáció számítás segítségével.

A perturbáció számítás harmad rendig történő megoldásából kiszámítható, hogy mekkora mágneses tereknél számíthatunk rezonáns átmenetekre. A számítás során figyelembe kell venni, hogy mivel a magmágneses momentumok a mérés során nem változnak meg – hiszen az ESR berendezésekben alkalmazott mágneses terek és perturbáló frekvenciák ilyen

átmeneteket nem tesznek lehetővé – kizárólag az azonos magállapotok között lehet átmeneteket megfigyelni. Az irodalomban közöltek alapján [9]:

$$B_{m} = \frac{\hbar \omega}{g\mu_{B}} - \frac{Am_{I}}{g\mu_{B}} - \frac{A^{2}}{2 g\mu_{B} \hbar \omega} \Big[ I (I+1) - m_{I}^{2} \Big] - \frac{A^{3}m_{I}}{g\mu_{B} (2\hbar \omega)^{2}}$$
(35)

Ahol  $\omega$  a mérés során használt mikrohullám körfrekvenciája,  $m_I$  pedig a magmágneses momentum z-irányú vetülete.

Látható, hogy az első, (36) alakú tagig az egyenlet (7)-el egyezik meg.

$$B_m = \frac{\hbar \omega}{\underbrace{g\mu_B}_{I.}} \tag{36}$$

Ez a mi méréseinknél, vagyis 9 GHz mellett 0,3 T-nak adódik.

A második tag felel meg az úgynevezett *elsőrendű hiperfinom felhasadásnak*. Ez egy további energiakorrekciót ad a magmágneses momentum függvényében.

$$B_m = \frac{\hbar \omega}{g\mu_B} - \frac{Am_I}{g\mu_B}$$
(37)

Így, habár a spektrum felvételekor önmagában az elektronspin-állapot megváltozása miatt csak egy rezonanciavonalat várnánk, a magokkal való kölcsönhatás következtében több vonalból álló spektrum lesz az eredmény. Figyelembe véve, hogy az azonos magállapotok között fordulhat elő átmenet, egyértelmű, hogy a mért spektrumon a rezonanciavonalak száma egyel több lesz, mint a magspin kétszerese.

Megjegyzendő, hogy mivel a megfelelő energiájú állapotokban lévő magok száma Boltzman statisztikát követ, ennek megfelelően az ezekhez tartozó spektrumvonalaknak eltérő intenzitásúnak kellene lenniük, a gyakorlatban azonban a felhasadás relatíve kicsi (azaz néhány mikro kelvin fok nagyságú hőmérséklet egységekben), így a spektrumvonalak intenzitása hibahatáron belül egyenlőnek tekinthető.



7. ábra MnO:MgO esetén a mag mágneses tere egy második felhasadást eredményez a külső tér hatására bekövetkező Zeeman felhasadás mellett. Átmenetek az azonos magállapotok között lehetségesek, így az ESR spektrumon hat vonal jelenik meg.

Példának okáért az  $Mn^{2+}$  ion spin állapota S=5/2, ami miatt elvben öt darab ESR átmenetet kellene megfigyelünk, mindegyiket hatszorosan felhasadva a hiperfinom kölcsönhatás miatt. Azonban magas spin állapot esetén a  $-1/2 \rightarrow 1/2$  átmenet kivételével a többi átmenet rendkívül anizotróp az úgynevezett kristálytér kölcsönhatás miatt, így pormintákban csak a középső átmenetet figyelhetjük meg. Az általunk referenciaként használt MnO:MgO mintákban a Mn koncentrációja 1,5 ppm. Az alacsony koncentráció miatt igen keskeny ESR vonalakat figyelünk meg, nagyjából szimmetrikusan a g=2 rezonanciának megfelelő mágneses tér körül. Emiatt ez az anyag kiválóan alkalmas a g-faktor abszolút merésére.

$$B_{m} = \frac{\hbar \omega}{g\mu_{B}} - \frac{Am_{I}}{g\mu_{B}} - \frac{A^{2}}{2g\mu_{B}\hbar\omega} \left[I(I+1) - m_{I}^{2}\right]$$
(38)

A (38)-nál látható harmadik tagról, ami nem más, mint a *másodrendű hiperfinom felhasadás*, első ránézésre meg lehet állapítani, hogy az azonos abszolút értékű magmágneses momentumokhoz azonos korrekciót rendel. Ez alapján a szimmetrikusan elhelyezkedő rezonanciavonalak azonos mértékben tolódnak el, viszont a vonalpárok egymáshoz viszonyított helyzete megváltozik.

Végül pedig a nagyságrendek vizsgálatából belátható, hogy a (39)-ben megjelenő negyedik tag elhanyagolható.

$$B_{m} = \frac{\hbar \omega}{g\mu_{B}} - \frac{Am_{I}}{g\mu_{B}} - \frac{A^{2}}{2 g\mu_{B} \hbar \omega} \Big[ I(I+1) - m_{I}^{2} \Big] - \frac{A^{3}m_{I}}{g\mu_{B}(2\hbar \omega)^{2}}$$
(39)

A méréseink során használt kiértékelő program a jelalakra való görbeillesztés során a hiperfinom felhasadás hatását másodrendig vette figyelembe. Így a Mn:MgO g=2.0014-es g-

faktorának ismeretében a mágneses tér skálánk nagy pontossággal kalibrálható volt. Ezzel kaphattuk meg a nanocső mintaink ismeretlen g-faktorát.

#### 2.2.6 Az ESR jel intenzitásának hőmérsékletfüggése

Mivel a mágneses momentumok egymással való kölcsönhatása is befolyásolja az általunk mért görbe paramétereit, nézzük most meg két speciális esetben, hogy az elméletek alapján erre mit várunk.

Az első speciális eset, amikor az anyagban lévő spinek egymástól tökéletesen elszigeteltek, lokalizáltak, és a környezetükkel kizárólag, mint hőtartállyal vannak kapcsolatban, ekkor *paramágneses* spinekről beszélhetünk. Ilyen esetben minden számítás elvégezhető egyedi mágneses momentumokra, az eredmény pedig a momentumok *N* számával skálázható. Egy spinhez tartozó momentum:

$$\mu_Z = -g_e \mu_B J_m \tag{40}$$

 $J_m$  az elektron teljes J=L+S perdületének Z tengely menti vetülete, ahol m a mágneses kvantumszám, mely -J-től J-ig vehet fel értékeket.

Az energia az m mágneses kvantumszámmal kifejezve:

$$E_m = g_e \mu_B m B_0 \tag{41}$$

A statisztikus fizika szerint annak valószínűsége, hogy a spin egy adott energiájú állapotban található:

$$P_m = \frac{\exp(-\beta E_m)}{\sum_m \exp(-\beta E_m)}$$
(42)

ahol

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{43}$$

(43)-ban  $k_B$  a Boltzmann állandó, T pedig a környezet hőmérséklete. Ezzel a mágneses momentum Z irányú komponensének várható értéke:

$$\langle \mu_Z \rangle = \sum_m \mu_Z(m) \cdot P_m$$
 (44)

Ebből a V térfogatra eső N db atom momentuma alapján a mágnesezettséget kiszámolva adódik:

$$M = g_e \mu_B J \frac{N}{V} B_J(x)$$
 (45)

Ahol  $B_J(x)$  a Brillouin függvény, melynek argumentuma  $x=g_e\mu_B JB_0\beta$ .

Ha a  $B_0$  tér kellően kicsi, vagy T kellően nagy, a kifejezés jól közelíthető az

$$M \approx \frac{1}{\mu_0} \chi_0 B_0 \qquad (46)$$

alakkal, ahol a dimenziótlan

$$\chi_0 = \mu_0 g_e^2 \frac{J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} \cdot \frac{N}{V}$$
(47)

az úgynevezett Curie szuszceptibilitás.

Ezek szerint ha a vizsgált anyagban a spinek elszigeteltek, akkor a szuszceptibilitás (és ezzel együtt az ESR intenzitás) a hőmérséklettel fordítottan arányos.

Egy másik speciális eset, amikor egymással erősen kölcsönható elektronokból álló degenerált elektrongázzal számolunk, ez a helyzet például fémek esetében. Megmutatható, hogy ilyen esetben a mágnesezettség:

$$M = \frac{1}{4} \frac{g_{e}^{2} \mu_{B}^{2} B}{V_{e}} \rho(E_{F})$$
(48)

Ahol V<sub>e</sub> az elemi cella térfogata. Ebből az úgynevezett Pauli szuszceptibilitás:

$$\chi_{P} = \frac{1}{4} \frac{g_{e}^{2} \mu_{0} \mu_{B}^{2}}{V_{e}} \rho(E_{F})$$
(49)

Látható, hogy a szuszceptibilitás ebben az esetben nem függ a hőmérséklettől. A (49) képletből az is látszik, hogy az elektronspin-rezonanciával mért jel nagysága ilyen esetben a Fermi felületről ad információt. Fémek esetében ez azt jelenti, hogy a vezetési elektronokról kapunk információt, félvezetők vagy szigetelők esetén pedig a tiltott sávban lévő lokalizált állapotok adnak jelet.

A későbbiekben látni fogjuk, hogy ha a mintáinkat dópoljuk, akkor, mivel az átadott elektronok a mintáinkon a még betöltetlen, legalacsonyabb energiájú állapotokat igyekeznek elfoglalni, ezért dópolással a Fermi felületet el tudjuk tolni az energiatengely mentén, elektrondonor anyagokkal a nagyobb energiák, míg akceptorokkal a kisebb energiák irányába, így fokozatos dópolással az állapotürüséget pásztázhatjuk.

Ezzel tehát megismertük néhány speciális esetben az elektronspin-rezonancia jel tulajdonságait. Nem kölcsönható esetben a jelnek van hőmérsékletfüggése, míg erősen kölcsönható esetben nincs, ekkor azonban a jel a Fermi-energia körüli állapotürüségtől függ.

#### 2.3 Mikrohullámú ellenállásmérés alapjai

Bizonyos esetekben lényeges, hogy olyan minta vezetőképességét határozzuk meg, melyet nem érinthetünk meg, vagy amin valamilyen okból a kontaktusos vizsgálat nem vezetne eredményre. Ilyen esetekben hasznos a mikrohullámú ellenállásmérés, mely során a mintán abszorbeálódott mikrohullám intenzitásból vonunk le következtetéseket a vezetőképességre. Ha egy mikrohullámú rezonátorüreget kapcsolunk egy jelforrás és egy detektor közé, vagyis más szóval *transzmissziós geometriában* mérünk, akkor a detektoron mért mikrohullámú teljesítmény a frekvencia függvényében a következőképpen alakul:

$$P(\omega) = \frac{P(\omega_0)}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma}\right)^2}$$
(50)

Ez egy Lorentz görbe, melynek maximuma  $a_0$ -nál található, míg félértékszélessége 2 $\Gamma$ . Ebből a két adatból az üreg *jósági tényezőjét*, vagy *Q-faktorát* meg lehet határozni:

$$Q = \frac{\omega_0}{2\Gamma} \tag{51}$$

Mi a továbbiakban ennek az értékére leszünk kíváncsiak, és ebből határozzuk meg egy adott geometria esetén a vezetőképességet.

Az eddigiek alapján látható, hogy a frekvenciatartomány végigpásztázásával a jósági tényező a görbe alakjából meghatározható, a gyakorlatban viszont a görbeillesztés mellett egy másik eljárást is használhatunk [6], ami akár még pontosabb eredményt is adhat az előzőnél.

Ekkor a rezonanciafrekvencia körül szokták magát a frekvenciát modulálni szinuszosan, vagyis olyan mikrohullámot küldenek a rezonátorüregre, melynek frekvenciája a következő időfüggéssel rendelkezik:

$$\omega(t) = \omega_0 + \Omega \cdot \sin(\omega_M t) \tag{52}$$

ahol  $\Omega$  a rezonanciafrekvenciától való eltérés nagysága (ami tipikusan néhány megahertz),  $\omega_M$  pedig a frekvenciamoduláció frekvenciája (huszonegynéhány kilohertz körül). Ekkor bevezethető a következő dimenziónélküli mennyiség:

$$q = \frac{\Omega}{\Gamma}$$
(53)

mely a későbbiekben igen hasznos lesz.

Most fejtsük Fourier-sorba a detektorunkon mérhető jel teljesítményt

$$P(t) = \frac{1}{2}a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot \cos(n\omega_M t) + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \cdot \sin(n\omega_M t)$$
(54)

Szimmetria okokból kizárólag a páros sorszámú *a* együtthatók fognak megmaradni, melyeknek pontos értékét a következő képlettel lehet kiszámolni [6]:

$$a_{2n} = \frac{\omega_M}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega_M} \frac{P(\omega_0)}{1 + q^2 \sin^2(\omega_M t)} \cos(2n\omega_M t) dt$$
(55)

Megmutatható, hogy az első két nem zérus Fourier együttható aránya:

$$r_{20} = \frac{a_2}{a_0} = \left(\frac{1 - \sqrt{1 + q^2}}{q}\right)^2$$
(56)

Ebből a q kifejezhető:

$$q = 2\frac{\sqrt{r_{20}}}{1 - r_{20}} \tag{57}$$

Amiből viszont a jósági tényező meghatározható:

$$Q = \frac{\omega_0}{2\Omega} q \tag{58}$$

A nulladik együttható mérése technikai problémákba ütközhet, ezért hasznos az a matematikai sejtés, miszerint ez tetszőleges szomszédos együtthatók arányára igaz, vagyis:

$$r_{2n+2,2n} = \frac{a_{2n+2}}{a_{2n}} = \left(\frac{1 - \sqrt{1 + q^2}}{q}\right)^2$$
(59)

Ezt az első nyolc együtthatóra már megmutatták, tehát az ismert összefüggések szerint:

$$r_{20} = r_{42} = r_{64} = r_{86} = r = \left(\frac{1 - \sqrt{1 + q^2}}{q}\right)^2$$
 (60)

Érdekes tény, hogy a magasabb együtthatók kiszámolása olyan bonyolult, hogy mind a mai napig nem létezik ennek a sejtésnek általános bizonyítása.

Nekünk azonban nincs is szükségünk általános levezetésre, a kísérletekben ugyanis elég a második és negyedik harmonikus együtthatóját mérni lock-in detektorok segítségével, ezek arányából már a jósági tényező a fent említett módon meghatározható.

Ha a jósági tényezőt megmértük, még hátra van a vezetőképesség meghatározása, ehhez azonban ismerni kell a mérési geometriát. Mi a kísérletek során egy henger alakú rezonátorüreget használtunk, melyben a kialakuló állóhullámok az úgynevezett  $TE_{011}$  módus szerint alakultak (a 0, 1, 1 indexek arra utalnak, hány állóhullám alakul ki az üregben a hengerkoordináták  $\varphi$ , r, z irányaiban). Ebben az esetben a henger szimmetriatengelyében csak mágneses tér alakul ki, elektromos nem. Ezt kihasználva vizsgálandó pormintáinkat egy vékony kvarccsőben, a henger szimmetriatengelyében helyeztük el, így küszöböltük ki az elektromos tér esetlegesen zavaró hatását. Ha azzal a közelítéssel élünk, hogy a kvarccső alján lévő vizsgált mintánk gömb alakú, a térfogategységre eső elnyelt teljesítmény a vezetőképesség reciprokával arányos:

$$P \sim \frac{1}{\rho} R^2 \qquad (61)$$

Ahol  $\rho$  a fajlagos ellenállás, R a gömb sugara. Figyelembe véve, hogy a jósági tényező megegyezik a ciklusonkénti energiaveszteséggel, vagyis az elnyelt teljesítménnyel fordítottan arányos:

$$P \sim \frac{1}{Q}$$
 (62)

(61)-et és (62)-at összehasonlítva arra az eredményre jutunk, hogy a jósági tényező arányos a fajlagos ellenállással:

$$Q \sim \frac{\rho}{R^2} \tag{63}$$

Ezen az arányosságon nem változtat ugyan, de a teljesség kedvéért meg kell említeni, hogy reális esetben a mért Q faktor nem csak a mintára jellemző disszipációt, hanem az üreg falán és csatolásokon keletkező veszteségeket is tartalmazza, vagyis:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{MINTA}} + \frac{1}{Q_{EGYÉB}}$$
(64)

Ebből látszik, hogy ezzel a mérési módszerrel elsősorban a vezetőképesség relatív változásáról kaphatunk információt, konkrét értékéről általában nem, illetve csak abban az esetben, ha egy az általunk vizsgált mintával azonos térfogatú, ismert vezetőképességű anyaggal kalibrációt végzünk. Erre a méréseink során nem volt szükség, mivel minket elsősorban az érdekelt, hogy dópolás hatására a minta vezetőképessége hányszorosára változik, illetve, hogy a kialakult vezetőképesség a hőmérséklet függvényében milyen jelleget mutat (hiszen ebből következtethetünk arra, hogy félvezetőként, vagy fémként viselkedik).

### 3. Kísérleti technika

### 3.1 Minták és mintaelőkészítés

A mérés során nanocsöveket dópoltunk alkáli fémekkel, és figyeltük az ennek hatására bekövetkező változásokat.

Az általunk használt nanocsőminta a kereskedelmi forgalomban kapható, ívkisüléses eljárással készített, *1,4 nm* átlagos átmérőjű nanocső por volt, melynek szintéziséhez a gyártó (Nanocarblab Inc., Moscow, Russia) *Ni:Co* katalizátort használt. Ez a katalizátor maga is paramágneses tulajdonságokat mutat, így számítottunk rá, hogy az elektronspin-rezonancia vizsgálataink során jelet fog adni. Mivel a nanocső mintában jelen lévő katalizátor mennyisége a minta tömegétől függ (más szóval a katalizátor és nanocső aránya állandó), és a dópolás hatására nem változik, a katalizátorból származó jelet felhasználtuk a nanocsőből kapott jel nagyságának normálásához. Ezzel a módszerrel a katalizátorból és a mintából származó jel nagyságának arányával meg tudtuk határozni, hogy a minta ESR jele hányszorosára változott. A katalizátor jelének meghatározása egyértelmű volt, mert az így késztett mintákat ismételt savas kezeléssel tisztították meg, így a katalizátoro kívül más ESR jelet adó szennyező nem maradt benne.

A mintát először finomra őröltük, majd az így keletkezett port ESR vizsgálatoknál használt kvarccsövekbe töltöttük (egy csőbe tipikusan *3 mg*-ot, így biztosítottuk, hogy a mikrohullámok behatolhassanak a lehető legnagyobb térfogatba).

### 3.2 Gőzfázisú dópolás

Ezek után a következő eljárást alkalmaztuk a nanocsövek dópolásához: Az előkészített nanocső mintát tartalmazó kvarccsövet először elszűkítettük, hogy később a minta és az alkáli közvetlenül ne érintkezhessenek egymással, majd vákuumba helyeztük, és egy órán keresztül 500C°-on hőkezeltük, hogy megszabaduljunk a mintában lévő nedvességtől és oxigéntől, melyekkel az alkáli fémek erősen reagálnak. A hőkezelés után a kvarccsövet lezártuk, és anélkül, hogy a mintát levegőnek tettük volna ki, átvittük egy argonnal töltött, úgynevezett *dry boxba*. Itt a kvarccsövet felnyitottuk, és a leszűkítéssel elszigetelt részre behelyeztünk egy nem meghatározott mennyiségű alkáli fémet. Ezek után a kvarccsövet ismét lezártuk, a dry boxból kivettük, és szobahőmérsékleten egy rövid vákuumkezelésnek vettük alá, hogy az argontól megszabaduljunk, majd a jobb hőcsere érdekében 20 mbar nyomású hélium töltőgázzal töltöttük fel, és a végét leforrasztottuk, így végleg lezártuk.

Ezek után a kvarccsövet egy kályhába helyeztük, ahol a melegítés hatására az alkáli fém párologni kezdett, majd a nanocsőre lecsapódva dópolta a mintánkat. A dópolás mértékét a hőmérséklettel, és a kályhában töltött idő hosszával tudtuk szabályozni. Ez a művelet irreverzibilis volt, vagyis ha egyszer már dópoltuk a nanocsöveket, utána az alkáli fémet a nanocsőről nem tudtuk eltávolítani.

Ennek a módszernek az előnye az egyszerűség, de sajnos több hátránya is van. Az egyik probléma, hogy a lítium olyan agresszív, hogy melegítés hatására a nanocsőnél szívesebben reagál a kvarccső falával, és gyakorlatilag belülről szétmarja azt. A másik probléma az, hogy egyes alkáli földfémek, mint például a kalcium csak nagyon magas hőmérsékleten párolognak. További problémát jelent, hogy egyes anyagok, mint például az amúgy jól kezelhető rubídium, széles, a háttértől nehezen megkülönböztethető jelet adnak, így végső

soron csak a nátriummal és káliummal való dópolásra tudtuk használni ezt a módszert. Az itt közölt eredményeket mind kálium használatával értük el.



8. ábra Gőzfázisú dópoláshoz előkészített nanocső minta

### 3.3 Dópolás folyékony ammónia segítségével

Egy másik általunk alkalmazott módszer a folyékony ammónia segítségével történő dópolás volt. Ebben az esetben a nanocső mintánkat először vákuumban egy órán keresztül 500  $C^{\circ}$ -on hőkezeltük, hogy megszabaduljunk a minta felületén abszorbeált víztől és oxigéntől, majd a kvarccsövet lezártuk, és anélkül, hogy levegőnek tettük volna ki, a mintát átvittük a dry boxba, ahol alkáli fémet tettünk a minta mellé, ez alkalommal azonban hagytuk, hogy az alkáli fém és a nanocső minta összekeveredjenek. Ezután szobahőmérsékleten vákuumos kezeléssel megszabadultunk a kvarccsövet kitöltő argontól, majd a helyére gáz halmazállapotú ammóniát töltöttünk. Ezek után a kvarccső mintát tartalmazó részét folyékony nitrogénbe merítettük, így a minta körül az ammónia szilárd halmazállapotban kondenzálódott. Végül a kvarccsövet folyékony nitrogénnel -50 C°-ig lehűtött etanolba merítettük. Ezen a hőmérsékletén az ammónia folyékony halmazállapotú, a folyékony ammóniában az alkáli fém oldódik, így dópolni tudja a mintát, és az egyenletes keveredést elősegítendő az egész rendszert tíz percre egy ultrahangos fürdőbe merítettük. A tíz perc letelte után az ammóniát hagytuk elpárologni, így visszamaradt a telítésig dópolt nanocső minta, majd egy vákuumos kezeléssel megszabadultuk a gáz halmazállapotú ammóniától, és a kvarccsövet 20 mbar héliummal töltöttük fel, a végét pedig leforrasztottuk, ezzel végleg lezárva azt.

A módszer hátránya, hogy bonyolult, előnye viszont, hogy egyetlen lépésben, további hőkezelés nélkül telítésig dópolt mintákat ad.



9. ábra Dry-box a víz és oxigénmentes környezetben történő munkához

### 3.4 Ex situ mikrohullámú ellenállásmérés

A méréshez saját építésű transzmissziós geometriájú mikrohullámú ellenállásmérő berendezést használtunk. Ehhez egy ESR berendezés üregét, *Agilent 83751B* típusú mikrohullámforrást, és *Agilent 8474C* detektort használtunk, illetve a megfelelő harmonikusok méréséhez *Stanford Research Systems SR510* illetve *SR830 DSP* típusú lock-in detektorokat. A berendezés blokkvázlata a 10. ábrán látható.

Ebben az esetben egy fekvenciamodulált mikrohullámú jelet küldtünk a rezonátorüregre, majd transzmissziós geometriában mértük a Lorentz görbe sorfejtésének megfelelő sorszámú harmonikusait. Az első harmonikus a jel deriváltjával arányos, így ennek segítségével visszavezéreltük a mikrohullámú forrást, hogy az biztosan a rezonanciafrekvencia környékén maradjon (ez teljesül, ha a derivált nulla), az első két páros harmonikusból pedig a 2.3 fejezetben ismertetett eljárással meghatároztuk a merőüreg jósági tényezőjét es így a minta ellenállásának hőmérsékletfüggését. Itt fontos megemlíteni, hogy a módszerrel csak az ellenállás relatív változásának mérésére van mód.



10. ábra Mikrohullámú ellenállá mérési elrendezés blokkdiagramja.

### 3.5 In situ ellenállásmérés

Emellett megpróbálkoztunk egy másik módszerrel is, mely során az ESR méréshez használt *Jeol* márkájú berendezés saját, beépített lock-in detektorát használtuk annak érdekében, hogy a minta elmozdítása nélkül felváltva tudjunk mikrohullámú ellenállásmérést és ESR vizsgálatokat végezni. Eközben az üregen átfolyatott nitrogén gázt (amit egyébként az üreg párátlanítására is használtunk, hiszen a víz erősen abszorbeálja a mikrohullámokat, ezzel zavarva a mérést), egy ohmikus tekercs segítségével fűtöttük, miközben az esetben az üregrezonancia körüli frekvenciatartományt folyamatosan sweepeltük a mikrohullámú generátorunkkal, melynek jelét amplitúdó-moduláltuk a detektorunkon mért jel nagyságát pedig a frekvencia függvényében ábrázoltuk, majd a görbeillesztés paramétereiből határoztuk meg az ellenállást. Az elrendezés blokkvázlata a 11. ábrán látható.



11. ábra Mikrohullámú ellenállásmérési elrendezés blokkdiagrammja amely lehetővé teszi egyidejű ESR mérések elvégzését is.

### 3.6 Elektronspin-rezonancia

ESR vizsgálatokhoz Jeol, illetve Bruker Elexsys E500 típusú cw, vagyis folytonos mikrohullámú besugárzással működő ESR berendezést használtunk. Ahogy az a korábbi leírásunkból kiderül, egy ilyen berendezéshez szükséges egy mikrohullámú jelforrás, detektor, rezonátorüreg, erős homogén mágneses tér, illetve a derivált jel előállításához egy lock-in detektorról vezérelt, modulált mágneses tér. A mikrohullámok fázisának, és intenzitásának a kezeléséhez, illetve a jel-zaj viszony javításához ezen kívül további eszközökre van szükség. A vizsgálatunkhoz használt spektrométer az úgynevezett X sávban működik, ami annyit jelent, hogy a mikrohullámok frekvenciája 9 GHz körül van, a maximális teljesítménye pedig 100 mW. Mivel a detektor munkapontja nem a nulla teljesítménynél van, ezért a megfelelő jelszint biztosításához a mikrohullám útját kettéosztották (lásd 12. ábra). Az egyik ág a rezonátorüreghez kapcsolódik reflexiós geometriában, majd találkozik a másik ágon áthaladó mikrohullámokkal. Mindkét ágba úgynevezett attenuátorokat helyeztek, melyek célja, hogy szabályozható módon gyengítsék a rajtuk áthaladó mikrohullámokat, így beállítható a munkapont, illetve a rezonátorüreghez érkező mikrohullámú teljesítmény. A mikrohullámok megfelelő irányításáról egy úgynevezett cirkulátor gondoskodik, mely biztosítja, hogy a mikrohullámú forrásból csak az üreg felé, onnan pedig csak a detektor irányába juthasson át a jel. A két ág újraegyesítésével, és a mikrohullámú üreget elkerülő referencia ág  $\varphi$  fázisának szabályozásával konstruktív interferencia hozható létre a detektornál. A detektor akkor a legérzékenyebb, ha nem rezonáns esetben a mikrohullámú üregről visszaverődő teljesítmény nulla. Sajnos a mi mintáinknál legtöbb esetben ezt nem lehetett elérni, mert azok jó vezetők voltak, és így erősen terhelték az üreget.



12. ábra Az X sávú ESR berendezés blokkdiagramja.

### 4. Eredmények és értelmezésük

Az általunk végzett kísérleteket három csoportba lehet sorolni: a 3. fejezetben már említettek szerint végeztünk gőz fázisú ex situ, in situ dópolást, illetve mintáinkat ammónia segítségével telítésig dópoltuk.

A következő fejezetekben ezeknek a kísérleteknek az eredményeiről, és azok értelmezéséről lesz szó.

### 4.1 Gőzfázisú ex situ dópolás

A gőz fázisú dópolással végzett kísérleteink során először azt kellett eldöntenünk, hogy milyen hőmérsékleten, és mennyi ideig kell dópolnunk az anyagot ahhoz, hogy elérjük az egyensúlyi (*szaturációs*) dópolást. Kísérleteinket a könnyen kezelhető káliummal és a gőzölögtetéses eljárással végeztük.

Azt hogy elértük-e már a szaturációt abból állapítottuk meg, hogy időegységenként (kísérletünkben óránként) megmértük a minta mikrohullámú ellenállását, és az ESR spektrumát. Várakozásunk az volt, hogy miután a dópolás megkezdődött, az átadott elektronok miatt a minta vezetőképessége nő, ezzel mikrohullámú ellenállása csökken, illetve az ESR spektrumon a Fermi felület eltolódása miatt a nanocsövekből származó ESR jel növekszik egészen addig, amíg a szaturációt el nem érjük. Ezután a kályhában töltött további idő már nem változtat egyik paraméteren sem, így amikor a változás megszűnik, tudjuk, hogy elértük a telítést. A 13. ábra mutatja, hogy az ESR spektrumon milyen változást vártunk. Az alsó görbe a dópolatlan nanocsőminta jelét mutatja, mely lényegében nem más, mint a széles háttérként szolgáló paramágneses kosz. A felső görbén látható, hogy a háttér minimumában egy kiugró tüske jelent meg, ami nem más, mint a nanocsőben a megnövekedett számú vezetési elektronból származó jel. (Az ábra abból a szempontból megtévesztő, hogy ugyan a nanocsövekből származó jel alakja is egy derivált Lorentz görbe, de a zaj és az a tény hogy háttér és a nanocsövek jelének minimuma egybeesik azt az érzetet kelti, mintha a görbének csak a felszálló ágát látnánk, ami nem igaz.) A két görbe összehasonlításából az is látszik, hogy a dópolt esetben jóval nagyobb a zaj. Ennek oka az a korábban mér említett jelenség, hogy a vezetőképesség növekedésével a mikrohullámok behatolási mélysége csökken, és ezzel a mért jel intenzitása is gyengül. Az itt látható két görbét tehát nem ugyan azon a skálán ábrázoltuk, a dópolt jelet egy számszorzóval megnöveltük, hogy a hétterek intenzitása megegyezzen, ugyanis feltételezésünk szerint a mintában lévő paramágneses kosz mennyisége a dópolás hatására ne változik, eloszlása pedig egyenletes. A továbbiakban minden olyan ábrát, mely dópolt és dópolatlan ESR jelet hasonlít össze, ezzel az intenzitáskorrekcióval kell értelmezni.



13. ábra Szén nanocső minta ESR spektruma dópolás előtt és után. Nyíl jelöli a dópolás hatására megjelenő vezetési elektron ESR jelet. A zajszint nagysága is jelzi, hogy a dópolt minta skálája jelentősen fel van nagyítva (20 szorosra).

Kezdeti próbálkozásaink azt mutatták, hogy míg 200C°-on 15 óra alatt sem volt igazán jelentős változás, addig 300C°-on már az első néhány órában mért értékek között sem volt jelentős különbség, ami azt jelenti, hogy az egyik módszer túl lassú, a másik pedig számukra túl gyorsnak bizonyult.

Így végül a 250C°-os hőmérsékletnél végeztük a káliummal való dópolást. Ennek hatását az idő függvényében vizsgáljuk meg részletesen:

Egy mintát hőkezelésnek tettünk ki, és óránként mértük a paramétereit kilenc órán keresztül. Az egy óra, illetve kilenc óra után készült *600 G* széles spektrumokat a 14. ábra mutatja.



**14. ábra** Szén nanocső minta ESR spektruma dópolás előtt és után a megjelenő vezetési elektron ESR jel tartományának kinagyításával. A kiinduló, dópolatlan minta egy kisintenzitású szennyező jelet tartalmaz g=2 közelében.

Látható, hogy a jel nagysága a háttérhez képest jelentősen megnövekedett. A hátterek alakjában megfigyelhető eltérést a minta vezetőképességének növekedéséből származó torzító hatás eredményezi, a spektrum elején, 3000G-nál látható rövid plató pedig instrumentális jelenség, annak következménye, hogy a berendezés a sweep kezdetekor a mágneses teret indukciós effektusok miatt nem tudja pontosan beállítani.

Az ESR spektrumok felvétele mellett mértük a minta Q faktorát is, melyet itt a mikrohullámok frekvenciájának sweepelésével felvett abszorpciós görbéből határoztunk meg kétféle módszerrel, egyrészt illesztett görbe paramétereivel, másrészt a derivált jel csúcstól csúcsig (vagyis a Lorentz görbe inflexiós pontjai közötti) *peak to peak* távolságából. A 15. ábra a kétféle módszerrel mért eredményeket mutatja.



**15. ábra** Mikrohullámú üreg jósági tényezőjének változása a szén nanocső minta dópolása során eltelt idő függvényében. Látható, hogy a két módszerrel meghatározott értékek jól egyeznek.

A *Q* faktor az idő függvényében látszólag lineárisan csökken, néhány ezertől néhány százig. Az ábrán látható, hogy a két adatfeldolgozási módszer jó közelítéssel azonos eredményt ad, az egyenestől való, mindkét mérési módszer esetén szisztematikusan megjelenő eltérések pedig annak a következményei, hogy a pormintát tartalmazó csövet minden mérés után kivettük, hogy áthelyezzük az ESR berendezésbe, illetve a kályhába, és ezalatt felrázódhatott, megváltoztatva a mérési geometriát.

Kell még néhány szót szólni arról, hogy közel szaturációig történő dópolásnál, vagyis ha a *Q* faktor már *1000* alá csökkent, meglehetősen közel kerültünk a méréshatárhoz, így az eredmények egyre pontatlanabbá váltak. Ezen kívül meg kell jegyeznünk, hogy ezt a mérést sokszor sok mintával megismételtük, és tapasztalataink szerint az itt látható értékek valamennyire eltérnek a tipikus értékektől, ugyanis a *Q* faktor általában valamivel nagyobb értékről, körülbelül 4000-ről csökken 400-ig, illetve az is említésre méltó, hogy későbbi, pontosabb méréseink szerint a csökkenés inkább *1/t*-s és nem lineáris jelleget mutat. Szintén figyelemre méltó, hogy a csökkenés üteme eltérő mintáknál eltérő mértékűnek adódott. Ennek több oka lehet, ezek körül a legfontosabb, hogy mivel nem előre meghatározott mennyiségű alkálit zártunk a kvarccsövekbe, ezért a csőben jelenlévő alkáli és nanocsőminta tömegének aránya, illetve távolsága, a kvarccső leszűkítésének mértéke mind befolyásolhatták az eredményt épp úgy, ahogy a kályha hőmérséklet gradiense is.

Már többször volt szó róla, hogy a Q faktor növekedésével a jel intenzitás csökkent. A 16. ábra mutatja, hogy hogyan változott a háttér intenzitása a Q faktor függvényében. A két érték között az összefüggés lineáris, a (65) alakú illesztett egyenes paraméterei pedig:

$$I_{BKG} = a + bQ \tag{65}$$

	érték	hiba
a	-690,80451	320,56202
b	3,7184	0,24936



**16. ábra** A szén nanocső mintában található széles és intenzív háttér jel intenzitásának változása az üreg jósági tényezőjének függvényében.



17. ábra A vezetési elektronok ESR jelének változása a háttérhez képest a dópolási idő függvényében.

A 17. ábra szerint, ha az idő függvényében vizsgáljuk a nanocsőből származó jel intenzitását, amit lenormálnunk a háttér intenzitásával, akkor az eredmény szintén lineáris. A következő összefüggés szerint az egyenes illesztés paraméterei:

ISIG	$I_{BKG}$	= a + bt	(66)
------	-----------	----------	------

	érték	hiba
а	-690,80451	320,56202
b	3,7184	0,24936

Megjegyzendő, hogy ennél a mérésnél az utolsó, kilencórányi dópolásnál mért érték valószínűleg kiszóró pont, így azt az egyenes illesztésnél nem vettük figyelembe. Ennek oka az lehet, hogy az itt ábrázolt értékek illesztet derivált Loretz görbék paraméterei, és egy erősen dópolt minta esetén a jelintenzitás alacsony, ami rosszabb *jel/zaj* viszonyt eredményez, a zajosabb spektrumon pedig görbeillesztéssel nehezebb reális paramétereket kapni. Az is ezt látszik megerősíteni, hogy a nanocsövek ESR jelének görbéire illesztett függvények

félértékszélességében is kiszóró pont található ugyanitt. Ez a 18. ábrán látható.



18. ábra A vezetési elektronok ESR jelének szélessége a dópolás idő függvényében.

Az előzőekben ábrázolt függvények eredményeit táblázatos formában is összefoglaljuk:

t	Isig	Ibkg	Isig/Ibkg	Q	W
1	0,16	7770	2,06E-06	2241,917	9
2	0,2	6265	3,19E-06	1803,541	10
3	0,22	4303	5,11E-06	1501,747	11
4	0,27	3826	7,06E-06	1133,999	12
5	0,2575	3061,66	8,41E-06	874,1731	12,4153
6	0,30957	2664,18	1,16E-05	1040,589	12,3726
7	0,27157	2067,15	1,31E-05	780,132	12,8412
8	0,23383	1511,3	1,55E-05	517,0758	13,0099
9	0,28316	1237,99	2,29E-05	574,637	15,2678
*	0,412	487	8,4E-04	400	30

Ahol t a  $250C^{\circ}$ -on dópolással töltött órák száma, *Isig* a nanocsőből származó jel Lorentz görbéjének intenzitása, *Ibkg* a hátteret adó paramágneses katalizátorból származó jel intenzitása, *Q* a mért jósági tényező, *W* pedig a nanocső ESR jelének félértékszélessége.

Bár ezt a mintát nem dópoltuk szaturációig, a táblázat utolsó sora egy ilyen minta adatait jelöli.

Ezzel tehát megismertük a dópolás során a különböző paraméterek változását. Röviden összefoglalva:

Az idő előrehaladtával mind a nanocsőből, mind a háttérből származó ESR jel intenzitása csökken, ez annak a következménye, hogy a mikrohullámok egyre kevésbé tudnak behatolni a mintába. Ennek ellenére a nanocső ESR jelének háttérhez viszonyított aránya növekszik, ami megegyezik várakozásainkkal, hiszen az átadott elektronok az elérhető legalacsonyabb energiás állapotokat igyekszenek betölteni, ezzel eltolva a Fermi energiát, és mivel az új Fermi energiánál nagyobb az állapotsűrűség, ezzel megnövelve a vezetési elektronok számát. A több vezetési elektron jobb vezetőképességet eredményez, ennek megfelelően a fajlagos ellenállással arányos Q faktor csökken, méghozzá méréseink szerint a dópolatlan minták és a szaturációig dópolt minták Q faktora között körülbelül egy nagyságrendnyi különbség van. A háttér ESR jelének intenzitása és a Q faktor között lineáris összefüggés van, a nanocsövek ESR jelének félértékszélességeben pedig növekedés figyelhető meg.

A dópolás befejezése után végeztünk kísérleteket a Q faktor hőmérsékletfüggésével kapcsolatban is, ekkor olyan tartományban változtattuk a hőmérsékletet, ahol dópolás nem történik, és figyeltük a Q faktor változását. Az eredmény az lett, hogy a Q faktor, vagyis az ellenállás dópolatlan esetben hőmérséklettel csökkenő karakterisztikát mutat, ami félvezetőkre jellemző, dópolás után pedig ez megváltozik, és egy nagyjából hőmérséklet független értéket kapunk, ami szennyezett fémekre jellemző viselkedés.

#### 4.2 Gőzfázisú in situ dópolás

Ahhoz, hogy dópolás során a Q faktorban bekövetkező változást jobban megvizsgálhassuk, nézzük meg a világon egyedülálló in situ mérésünk eredményeit.



19. ábra Az üreg jósági tényezőjének és a vezetési elektronok Isig ESR jelének Ibkg háttérrel normált változása a hőkezelési protokoll során. A vízszintes tengely a számítógép rendszerideje másodperc egységekben.

A 19. ábrán kék színnel jelöltük a hőmérséklet időfüggését, feketével a Q faktort, és vörössel a nanocsőből és háttérből származó ESR jel arányát. A baloldali tengelyen látható értékek a Q faktort jelölik, a hőmérséklet értékei ugyan nincsenek külön feltüntetve, de a legalacsonyabb érték a  $23C^{\circ}$ -os szobahőmérséklet, legmagasabb, stabilan tartott érték pedig a  $250C^{\circ}$ -os dópolási hőmérséklet. A vízszintes tengelyen a számítógép által rögzített, másodpercekben mért idő látható. A teljes mérés hat órát vett igénybe. Technikai okokból időnként meg kellett szakítanunk az adatgyűjtést, például az ESR spektrumok felvétele miatt, ez magyarázza a mérési adatokban jelentkező szakadásokat. Sajnos technikai problémák következtében egyszer a fűtés is le kellett állítanunk a mérés során, ennek ellenére a görbe alakján jól látszik, hogy a hőmérséklet stabil értékeinél a Q faktor az idővel fordított arányban csökken.

Végül nézzük meg, hogy az általunk mért Pauli szuszceptibilitáshoz tartozó jelintenzitás egy kalibrációs anyagon mekkora Curie szuszceptibilitásnak felel meg, vagyis hány darab paramágneses spin ad akkora járulékot, amekkorát mi a mintáinkon mértünk.

Az ESR jel intenzitása ilyen esetben arányos a minta  $\chi$  szuszceptibilitásával, a mágneses tér  $B_{mod}$  modulációjával, a minta V térfogatával és a P teljesítmény gyökével.

$$I \sim \chi \cdot \sqrt{P} \cdot B_{MOD} \cdot V \tag{67}$$

A korábbi fejezetek alapján a Curie szuszceptibilitás:

$$\chi_{C} = \mu_{0} g_{e}^{2} \frac{J(J+1)\mu_{B}^{2}}{3k_{B}T} \cdot \frac{1}{V_{e}}$$
(68)

Behelyettesítve a kalibráláshoz használt anyag teljes momentumának J=1/2 értéket:

$$\chi_{C} = \frac{1}{4} g_{e}^{2} \mu_{0} \mu_{B}^{2} \frac{1}{k_{B}T} \cdot \frac{1}{V_{e}}$$
(69)

A Pauli szuszceptibilitás pedig:

$$\chi_{P} = \frac{1}{4} \frac{g_{e}^{2} \mu_{0} \mu_{B}^{2}}{V_{e}} \rho(E_{F})$$
(70)

Feltételezve, hogy minden más paraméter megegyezett, az intenzitások arányából kapható érték:

$$\frac{I_P}{I_C} = \frac{\rho(E_F) \cdot k_B T \cdot N_{PAULI}}{N_{CURIE}}$$
(71)

Ebből az intenzitások aránya mérhető, a kalibrációhoz használt minta térfogata ismert, a hőmérséklet mindkét mintánál a szobahőmérséklet, a kalibrációs mintáról pedig tudjuk, hogy hány spint tartalmazott, ezzel pedig egy arányosság adható meg a nanocsövek állapotsűrűsége, és a kalibrációs spinek száma között.

A kalibráláshoz használt anyag az ESR vizsgálatoknál jól ismert  $CuSO_4.5H_2O$  volt. Ennél az anyagnál a spinek száma közvetett módszerrel számolható, mert ismert tömegű mennyiséget tettünk a detektorba, a tömegből a moláris tömeg segítségével meg lehet mondani, hogy hány molekula van a mintában, ebből pedig annak ismeretében, hogy egy molekula hány ESR módszerrel detektálható spint tartalmaz, ki lehet számolni, hogy hány spin adta az általunk mért intenzitást. A nanocsövek moláris tömegének és teljes tömegének segítségével így azt is meg lehet mondani, hogy átlagosan hány szénatomra jut egy ESR segítségével detektálható vezetési elektron.

A nanocsöveknél számításba kell venni azt is, hogy a mintába nem hatol be tökéletesen a mikrohullámú tér, ezért az ott mért intenzitásokat a korábbiakhoz hasonlóan normálni kell a háttér segítségével, illetve, hogy a minta nem 100%-os tisztaságú, így annak nem a teljes tömegét adják a nanocsövek. Ezt úgy lehet számításba venni, hogy a szén móltömegének kétszeresével számolunk, ami ilyen mintáknál bevett gyakorlat [7].

anyag	intenzitás	korrigált intenzitás	M <sub>mol</sub> [g/mol]	m <sub>minta</sub> [mg]	n [mol]
CuSo <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> o	1,3E4		249,5	39,7	1,59E-4
K-SWCNT	0,4	6,4	24	3	1,25E-4

A táblázat felső sorában a kalibrációs anyag, alsó sorában pedig a telítésig dópolt minta adatai láthatók. A kalibrációs anyagról feltételeztük, hogy a mikrohullámú tér tökéletesen átjárja, így az ekkor mért intenzitást nem korrigáltuk. Ez alapján a következőt mondhatjuk a nanocsövek állapotsűrűségéről:

$$\rho(E_F) = \frac{I_P}{I_C} \frac{N_{CURIE}}{N_{PAULI}} \frac{1}{k_B T} = \frac{6.2 \cdot 10^{-4}}{0.025 eV} = 0.025 \left[\frac{\acute{a}llapot}{eV \cdot atom}\right]$$
(72)

Most hasonlítsuk ezt össze a Zólyomi Viktor és Koltai János által végzett elméleti számolásokkal.



20. ábra A 6. ábraként mutatott, számított állapotsűrűség a Fermi szint eltolódásának függvényében, Zólyomi Viktor és Koltai János számításai alapján. Az ábrán megadtuk a KC<sub>6</sub> sztöchiometriához tartozó Fermi szint eltolódást és állapotsűrűséget.

Ha egy valódi nanocsőmintát veszünk, amiben számtalan eltérő átmérőjű és kiralitású cső előfordul, akkor az egyes nanocsövek állapotsűrűségének az előfordulásukkal súlyozott átlaga adja azt az állapotsűrűséget, amit mi mérni tudunk. Ezt az átlagolt állapotsűrűséget mutatja a 20. ábra egy általunk használt minta paramétereivel kiszámolva. A vízszintes tengelyen a Fermi energiához képest mért eltolódás látható, a szaggatott vonal pedig azt mutatja meg, hogy hol van az a telítési szint, amin túl a mintánk már nem dópolható. Látható, hogy a számolásból 0,15 állapot adódik elektronvoltonként és atomonként, míg a mérésből 0,025, más szóval a mérésünk eredménye hatoda a számolt értékeknek.

Ez első ránézésre nagy különbségnek látszik, az eltérés okára pedig a következő fejezetben még visszatérünk.

#### 4.3 Dópolás ammónia segítségével

Az ammónia segítségével elkészített mintában megjelenő ESR jel lényegesen nagyobb intenzitásúnak bizonyult, mint amit gőz fázisú dópolással esetén el tudtunk érni. Míg a gőz fázisú minták esetén a háttérhez viszonyított jel egy tipikus esetben  $I_{sig}^{g\delta z}/I_{bkg} = 5 \cdot 10^{-4}$ , addig az ammóniás dópolás  $I_{sig}^{ammónia}/I_{bkg} = 2 \cdot 10^{-3}$  intenzitásarányt adott, ami háromszor nagyobb ESR jelet jelent (lásd 21. ábra).



**21. ábra** Nanocső porminta ESR jele. Alul a kiinduló anyag, felül a folyékony ammónia segítségével dópolt minta látható. A 13. és 14. ábrákkal összehasonlítva látható, hogy a megjelenő ESR jel a gőzfázisú dópoláshoz képest háromszor nagyobb intenzitású.

A 4.2-es fejezetben említetthez hasonló kalibrációt elvégezve a nanocsövek szuszceptibilitására kapott eredményünk:  $\chi=2,5 \ emu/mol$ , amiből a szén móltömegének ismeretében (ismét figyelembe véve, hogy a nanocsövek a minta tömegének csupán 50%-át teszik ki)  $\chi=2,1\cdot10^{-7} \ emu/g$ .

Ez más szóval  $2 \cdot 10^{-3}$  spint jelent szénatomonként, állapotsűrűségre átszámolva pedig az eredmény D=0,0755 állapot/eV/atom. Ezt az értéket a Zólyomi Viktor és Koltai János által végzett elméleti számolásokkal összehasonlítva (lásd 22. ábra) nagyjából feleakkora, mint amint a számolásokból várhatunk, azonban lényegesen közelebb van a várt értékhez, mint

amit a gőz fázisú dópolás esetén kaptunk eredménynek, egészen pontosan háromszor akkora állapotsűrűséget mértünk, mint a gőzfázisú dópolásnál, és fele akkorát, mint amit a számolt értékek alapján várhattunk.

Első ránézésre ez a különbség nagynak tűnhet, de vegyük figyelembe a következőket: Egyrészt az egész módszer a jel intenzitásának abszolút meghatározásán alapszik, ami ESR vizsgálatok esetén nehéz feladatnak számít, a mi esetünkben pedig különösen nehéz volt, hiszen mintáink jó vezetők, így a berendezéssel nem lehet kritikus csatolást elérni. Másrészt az elméleti számításokhoz a nanocsőmintában az egyes átmérők és kiralitások eloszlásának ismeretére van szükség, ami a gyártási paraméterek függvényében változik, és így sohasem ismerhetjük őket pontosan. Harmadrészt hozzá kell tennünk, hogy mivel mintáink jó vezetők és por állagúak, így sem a geometriájukat, sem a mikrohullámok behatolási mélységét nem ismerjük pontosan. Mindezek után azt kell mondanunk, hogy az, hogy ekkora eltérés van a mért és számolt értékek között kifejezetten jó eredménynek számít, és kijelenthetjük, hogy az eredményeink megerősítik az elméleti számolások eredményeit, vagyis a Fermi folyadék modell leírja a nanocsövekben az elektronok viselkedését.



22. ábra Számított állapotsűrűség a Fermi szint eltolódásának függvényében. Az ábrán megjelöltük az általunk végzett dópolási eljárások után az ESR jelben abszolútértéke alapján számolható állapotsűrűséget. Az eredmények nagyságrendi egyezést mutatnak, az ammóniás dópolás alapján kapott állapotsűrűség abszolút értéke az elméleti számítás eredményének fele, ennek oka az ESR jel intenzitásmérésének nagy bizonytalansága.

Szintén az ammóniás dópolás nyitott lehetőséget egy másik vizsgálat lefolytatására, nevezetesen annak tisztázására, hogy az általunk mért jel nanocsövekből és nem a grafit szennyezésből származik.

Mivel az általunk használt pormintáknak csak az 50%-a áll nanocsövekből, felmerül a kérdés, hogy maradhatott-e a mintában a növesztés során grafit (a gyártók ettől igyekszenek megszabadulni), ami alkáli fémmel való dópolás hatására szintén ESR aktívvá válhat, és így hamis eredményt adhat.

Ennek a kérdésnek a tisztázására első lépésben méréseket végeztünk grafit mintákon, a korábban már említett *MnO:MgO* referencia használatával. A 23. ábrán láthatóak szerint a dópolatlan grafit és nanocső minta összehasonlításából egyértelmű, hogy a kis intenzitású jel nem a grafit szennyeződésből ered, hiszen a dópolatlan grafit ESR jele széles és intenzív (ha csak kis mennyiségben lenne jelen grafit, az a jel szélességére nem, csak intenzitására lenne hatással).



23. ábra Dópolatlan nanocső és grafit minták összehasonlítása meghatározott mennyiségű MnO:MgO referencia mellett (a hat keskeny vonal a referenciából származik). Látható, hogy a nyíllal jelölt g≈2 körüli jel nem grafit szennyeződésből származik.

További meggyőző érv a két jelhez tartozó g-faktor vizsgálata. Itt figyelembe kell venni, hogy míg a dópolatlan nanocsöveknben látható jel a várakozásnak megfelelően derivált Lorentz, addig a grafitban lévő jel uniaxiális g-faktorra, illetve rendezetlen pormintára utal. (A kristályszerkezet befolyásolja az elektronok g-faktorát, mivel a grafitban a kristálysíkok mentén és arra merőlegesen a szerkezet eltérő, így a különböző irányból nézve különböző g-faktorokat látunk, ez okozza a grafit jelében megfigyelhető aszimmetriát.)

A 23. ábrán az alsó görbe mutatja az uniaxiális illesztett jelalakot g=2,0031 és g=2,0351 gfaktorokkal, ami megfelel a grafit irodalomban [8] megadott, két merőleges kristálysík mentén vett g-faktorának. A dópolatlan nanaocső minta kiinduló állapotában megfigyelhető g=2,0031-es g-faktorú jel akár származhatna a grafitból is, azonban a g=2,0351-es komponens hiányzik (márpedig egy finomra őrölt pormintában olyen mértékű rendezettség, ami ezt magyarázná nem képzelhető el), ráadásul a dópolás után megjelenő jel g-faktora g=2,0029, ami már minden kétséget kizáróan különbözik a grafit jelétől.

Végül pedig egy másik oldalról is megközelíthetjük a kérdést: tegyük fel (annak ellenére, hogy az eddigi analízis azt mutatja, hogy ez nem így van), hogy a dópolás után megjelenő jel a grafitból származik, és ezután számoljuk vissza, hogy mit is kellene látnunk a dópolatlan mintában, ha ez így lenne. A 24. ábrán látható eredmény világosan mutatja, hogy a mi méréseink nem egyeznek a számolás végeredményével, így egyértelműen kijelenthetjük, hogy a nanaocsőmintában dópolás hatására megjelenő jel nem grafit szennyezésből származik.



**24. ábra** A dópolás utáni ESR jel nagyságából visszaszámoltuk, hogy milyen jelet kellene látnunk a kiinduló anyagban, ha grafit szennyezés lenne jelen a mintában. Az ábrán a számolási eredményének összehasonlítása látható a mérési eredményekkel.

## 5. Összefoglalás

A diploma dolgozatban alkálival dópolt szén nanocsöveket vizsgáltunk mikrohullámú ellenállásmérés, elektronspin-rezonancia módszerekkel. A dolgozat során elért új tudományos eredmények a következők:

- 1. Kifejlesztettünk egy berendezést, ami lehetővé teszi szén nanocsövek alkálival történő dópolása során az ESR és mikrohullámú mérések egyidejű elvégzését.
- 2. Megmutattuk, hogy alkálival történő dópolás az alkáli lezárt kvarccsőben történő párologtatásával szakaszosan is elvégezhető. Így elvben tetszőleges alkáli-szén nanocső sztöchiometriájú minta készíthető.
- 3. Megmutattuk, hogy az alkáli párologtatásával dópolt mintákban a vezetési elektronok ESR jele megjelenik. Tekintve, hogy az ESR módszer nagy anyagmennyiségeken végzett spektroszkópiai módszer, ez azt is jelenti, hogy ez a szilárdtest reakciós dópolás lehetséges. Az irodalomban eddig csak az volt ismert, hogy a szilárdtest reakció felületi dópolást eredményez.
- 4. Megmutattuk, hogy a szén nanocső mintákban elkerülhetetlenül jelen levő fém katalizátor részecskéinek ESR jele kiváló referenciaként használható. A dópolás hatására megváltozik az ESR mérésben gerjesztésként használt mikrohullámú tér nagysága, amit a háttér jel mérésével korrigálhatunk.
- 5. Gőz fázisú dópolás esetén a vezetési elektronok ESR jelének intenzitását a háttér segítségével normáltuk és ismert spin koncentrációjú referencia mintával összehasonlítottuk. Azt kaptuk, hogy a dópolt mintánkban az állapotsűrűség 0,025 állapot/eV atom, ami hatoda a nem kölcsönható elektron képben számított értéknek. Az eltérés a dópolás tökéletlenségével és a kísérleti paraméterek bizonytalanságával magyarázható.
- 6. Az ESR jelalak részletes vizsgálatával kizártuk azt a lehetőséget, hogy a dópolás során megjelenő jel grafit szennyezésből származik.
- 7. Ammóniás dópolás esetén az állapotsűrűség 0,0755 állapot/eV atom, ami fele a számított értéknek. Ez alapján igazoltuk, hogy az ammóniás dópolás háromszor hatékonyabb a gőz fázisú dópolásnál. A mért és számított érték közti eltérést az egyes kísérleti paraméterek bizonytalanságával magyarázhatjuk. Az ESR módszer kritikus ismerete azt sugallja, hogy ez az egyezés jónak tekinthető, ami azt jelenti, hogy a dópolt nanocső minta Fermi folyadékként viselkedik.

A dolgozat eredményeként két tudományos publikáció született:

1.: F. Simon, M. Galambos, D. Quintavalle, B. Náfrádi, L. Forró, J. Koltai, V. Zólyomi, J. Kürti, N. M. Nemes, R. H. Rümelli, H. Kuzmany, and T. Pichler, Phys. Stat. Sol. B 245, 1975-1978 (2008)

2.: M. Galambos, G. Fábián, F. Simon, L. Ciric, L. Forró, L. Korecz, A. Rockenbauer, J. Koltai, V. Zólyomi, Á. Ruszinyák, J. Kürti, N. M. Nemes, B. Dóra, H. Petelik, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, and T. Pichler, Phys. Stat. Sol. B 246, 2760-2763 (2008)

### Hivatkozások

[1] Sumio Iiima and Toshinari Ichihashi, Nature 363, 603–605, (1993).

[2] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. 68 1579-1581 (1992)

[3] R.Sito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properities of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998)

[4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xhu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **273** 483-487 (1996).

[5] J.W.G. Wildör, L.C. Venema, A. G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, *Nature* **391** 59-62 (1998)

[6] B. Nebendahl, D.-N. Peligrad, M. Pozek, A. Dulcic, and M. Mehring, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1876 (2001)

[7] F. Simon, Ch. Kramberger, R. Pfeiffer, and H. Kuzmany, V. Zólyomi and J. Kürti, P. M. Singer and H. Alloul, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017401 (2005)

[8] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Adv. Phys. 51 (1), 1-186 (2002)

[9] O. S. Torosyan, S. M. Yailoyan, F. S. Torosyan and L. M. Mkhoyan, *Physics of the Solid State*, 41 (6), 934-935 (1999)