

M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

SZAKDOLGOZAT

Lézeres fotolumineszcencia egyfalú szén nanocsöveken

Palotás Julianna

Témavezető: Simon Ferenc
Egyetemi tanár
BME Fizika Tanszék

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

2014.

Tartalomjegyzék

Szakdolgozat kiírása	2
Önállósági nyilatkozat	3
Köszönetnyilvánítás	4
1. Bevezető, motiváció	5
2. Elméleti háttér	7
2.1. Szén nanocsövek	7
2.1.1. A nanocsövek geometriája	7
2.1.2. A nanocsövek elektronikus szerkezete	9
2.2. Fotolumineszcencia	12
2.2.1. Fényemisszió jelensége	12
2.2.2. Fotolumineszcencia szén nanocsövekben	13
2.2.3. Excitonok	17
3. Mérési elrendezés	19
3.1. Saját fejlesztésű spektrométer	19
3.1.1. Fényforrás	20
3.1.2. Optikai elrendezés	21
3.1.3. Spektrográf	22
3.1.4. Detektor	23
3.2. Összehasonlítás egy konvencionális spektrométerrel	24
3.2.1. Jobin Yvon FluoroLog spektrométer	24
3.2.2. Összehasonlítás	26
4. Eredmények és értelmezésük	29
4.1. Lézeres fotolumineszcens térkép	29
4.1.1. Egyedi spektrumok	29
4.1.2. PL térkép szobahőmérsékleten	30
4.1.3. PL térkép 77 K-en	32
4.1.4. Kiralításcsúcsok azonosítása	34
4.2. A két spektrométerrel készített térképek összevetése	35
5. Összefoglalás	39

6. Függelék	40
6.1. Méréskiértékelő program	40
6.2. Lyot-szűrő működése	44
6.3. Az interferenciaszűrő	47

Szakdolgozat kiírása

Az egyfalú szén nanocsövek (SWCNT-k) optikai tulajdonságainak vizsgálata mind az alkalmazások, mind az alapkutatások szempontjából egy fontos és izgalmas kutatási terület. Az optikai gerjesztéseikről kiderült, hogy az SWCNT-k geometriájától (pontosabban az ún. kiralitásvektortól) nagymértékben függnek, ami a minták karakterizálását megkönnyíti, de egyben nagyobb technikai előkészületet, nagyfelbontású fotolumineszcenciás méréseket igényel. A laborunkban intenzív fejlesztések és műszerbeszerzések történnek, amely munkába kísérletező alkatú, kitartó és precíz munkavégzésű hallgatót várunk. A jelentkező feladatai: 1) a laborunkban nemrégiben üzembe helyezett fotolumineszcens spektrométer kezelése, az optikai elrendezés javítása és karakterizálása, 2) a szintén új festék-lézer és titan-zafír lézerekkel történő fotolumineszcens térképek mérése SWCNT mintákon a hőmérséklet függvényében és 3) az eredmények értelmezése.

Önállósági nyilatkozat

Alulírott Palotás Julianna, a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem hallgatója kijelentem, hogy ezt a szakdolgozatot meg nem engedett segédeszközök nélkül, saját magam készítettem, és csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan szövegrészt, adatot, diagramot, ábrát, amelyet azonos értelemben más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2014. május 27.

Palotás Julianna

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, Simon Ferencnek a rengeteg segítséget, magyarázatot és hasznos tanácsot. Hálás vagyok Negyedi Milánnak, hogy felügyelte és segítette a munkámat. Dzsaber Saminak köszönöm magyarázatait.

A Bécsi Egyetemen végzett mérésekért köszönettel tartozom Thomas Pichler professzornak, aki ezt lehetővé tette és Philip Rohringernek, akihez bátran fordulhattam segítségért.

Hálás vagyok középiskolai fizika tanáromnak, Zsigri Ferencnek lelkesítő tanóráiért és hogy rávezetett a fizikai gondolkodásra.

Góz Attilának köszönöm az angol nyelvű irodalmak fordításában nyújtott segítségét és a hibák figyelmes javítását. Köszönettel tartozom Vajna Szabolcsnak, hogy olyan sokszor segített tanulmányaim során.

Köszönöm családomnak és barátaimnak, hogy mellettem álltak. Külön köszönöm édesanyámnak, hogy mindig támogatta döntéseimet.

Financial support by the European Research Council Grant Nr. ERC-259374-Sylo is acknowledged.

1. fejezet

Bevezető, motiváció

A szén nanocsövek vizsgálata, különleges tulajdonságaik miatt, a szilárdtestfizika egyik intenzíven kutatott területe. Sok lehetőség rejlik ezekben az anyagokban különböző alkalmazásokhoz, hiszen szakítószilárdságuk, flexibilitásuk és hővezetésük is páratlan. Azonban hasznosításukhoz először szükség van a megfelelő alapkutatásokra, hogy pontosan megismerjük a szén nanocsövek viselkedését és meghatározzuk szerkezetüket.

Felfedezésüket Iijima nevéhez kötik, aki 1991-es cikkében publikálta ezzel kapcsolatos kutatásait [1]. Valójában ennél sokkal korábbról is származnak tanulmányok a témában, de Iijima publikációja irányította a kutatók figyelmét erre a területre.

Nanocsöveken belül többféle konstrukciót különböztetünk meg, úgymint többfalú szén nanocső (MWCNT, *Multi-wall carbon nanotubes*) vagy egyfalú szén nanocső (SWCNT, *Single-wall carbon nanotubes*), amik szerkezetükből fakadóan eltérő viselkedést is mutatnak. Jelen dolgozatban csak az egyfalú szén nanocsövek vizsgálatáról lesz szó, amikre a továbbiakban az egyszerűség kedvéért nanocsövekként történik utalás.

Tulajdonságaik feltérképezéséhez az optikai spektroszkópia egy megfelelő eszköz, amellyel a nanocsövek optikai átmeneteit tudjuk elemezni. Fotolumineszcens spektroszkópia során adott hullámhosszúságú fénnel gerjesztünk egy szén nanocső mintát, majd vizsgáljuk emissziós spektrumát, amin jellegzetes csúcsokat találunk. A csúcsokat a mintánkban lévő többféle szén nanocső összessége adja, mindegyik csúcshoz egy adott méretű nanocső tartozik. Ezek az úgynevezett kiralitáscsúcsok, amiknek tulajdonságai a nanocsövek geometriájától függnek, ismertnek tekinthetők szobahőmérsékleten, köszönhetően Weisman munkásságának [2]. A hőmérsékletfüggésüket viszont még nem tanulmányozták.

Méréseim célja egy adott mintában a nanocsövek kiralitáscsúcsainak fotolumineszcens spektroszkópiai meghatározása, azonosítása 77 K-en, a nitrogén normál légköri nyomáson mérhető forráspontján.

A szakdolgozatomat megelőzően készült el a kutatóhelyen egy saját fejlesztésű spektrométer, ami egy kereskedelembe kapható spektrográfból, de-

tektorokból és hangolható lézerek rendszeréből áll. A munkám során ennek működésével kellett megismerkednem illetve pár részletében fejlesztenem, így lehetővé téve több minta szimultán mérését.

Az adatok kiértékelése a fotolumineszcens mérések után hosszadalmas művelet, az ehhez szükséges idő összemérhető magával a méréssel is. Éppen ezért egyik feladatom volt a kiértékelések automatizálása, olyan program írása, amivel az adatok könnyen rendezhetők és gyorsan feldolgozhatóak.

Az itt ismertetett kutatás egy tágabb témakörhöz, a szén nanocsövek úgynevezett optikailag detektált mágneses rezonancia (ODMR) vizsgálatához tartozik. Az eredményeim teszik lehetővé az ODMR spektrumok jobb értelmezését, illetve a technika jövőbeli fejlesztését is.

2. fejezet

Elméleti háttér

2.1. Szén nanocsövek

2.1.1. A nanocsövek geometriája

A szén nanocsövek kvázi-egydimenziós szerkezetük miatt különleges mechanikai, elektromos és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. Ennek a szerkezetnek az oka egyik legegységibb tulajdonságuk, ami a hossz és az átmérő nagy - akár milliós nagyságrendű - aránya.

Legegyszerűbben a nanocsöveket egy hengerré tekert grafitsíkként lehet elképzelni, aminek leírásához elsőként definiálnunk kell a grafén **kiralitás**- vagy **Hamada-vektorát** [8]. Itt $\mathbf{a}_1$ és $\mathbf{a}_2$ a grafén primitív rácsvektorait jelöli.

$$C_{n,m} = n \cdot \mathbf{a}_1 + m \cdot \mathbf{a}_2 \quad 0 \leq n \leq m \quad n, m \in \mathbb{Z} \quad (2.1)$$

Képzeljünk el tehát egy grafit síkot, amiből kivágunk a kiralitásvektorra merőlegesen egy téglalapot, majd ezt feltekerjük úgy, hogy a végpontok egybeessenek.

A kiralitásvektort a továbbiakban a nanocsövek jellemzésére, csoportosítására fogjuk használni, ugyanis minden szén nanocsőhöz hozzárendelhetünk a rácsvektoraiból képzett (n, m) számpárt, amivel azonosíthatjuk őket. Léteznek szabályos szerkezetű nanocsövek, mint a cikk-cakk nanocső, ahol $n=m$, illetve $m=0$ esetben karosszék nanocsőről beszélünk (2.1 ábra). A többi, nem speciális nanocsövet királisnak nevezzük, mivel ezek nem rendelkeznek tükrösíkkal, ezért mindig van egy jobb- és balkezes módosulatuk [4].

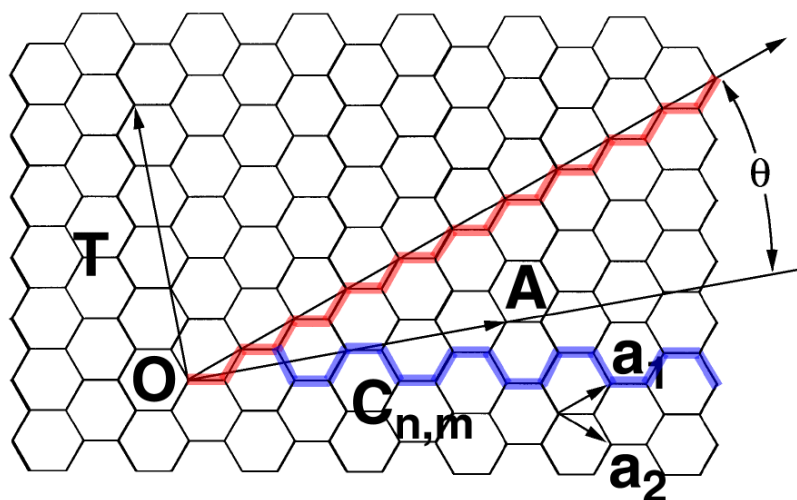
Az (n, m) számpár egyértelműen megadja az adott nanocső átmérőjét is az alábbi képlet segítségével. Az $a_0=0,2461$ nm a szén-szén kötés hosszát jelöli:

$$d = \frac{a_0 \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}{\pi} \quad (2.2)$$

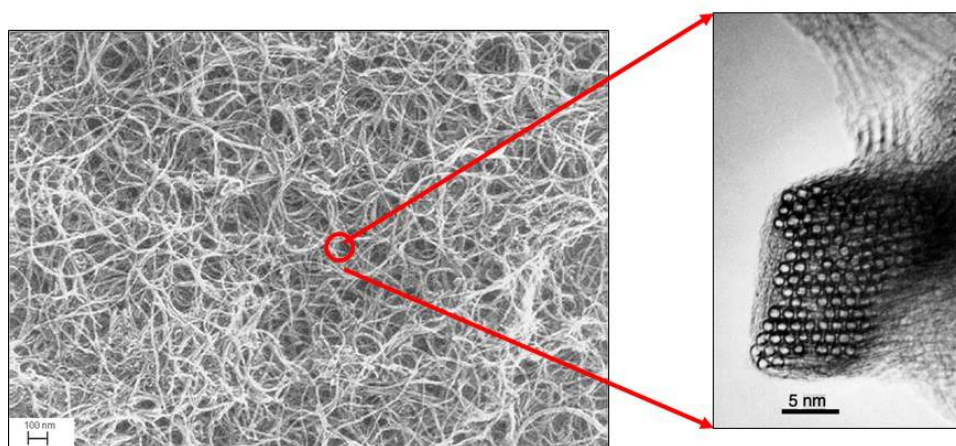
Nem tudunk olyan mintát létrehozni, amiben csak egy adott kiralitású szén nanocső van jelen, hanem a kiralitások által meghatározott átmérők Gauss-eloszlást fognak mutatni a növesztett mintákban [4]. Persze ez az eloszlás nem

folytonos, mivel az (n, m) számpár és így az átmérő is csak diszkrét értékeket vehet fel.

A közöttük fellépő van der Waals-erők következtében nem maradnak a vizsgált nanocsövek különállóak, hanem kötegekbe ("bundle") rendeződnek (2.2 ábra).



2.1. ábra. Szén nanocsövek geometriájának szemléltetése egy grafén síkon. Kiemelve a cikk-cakk (piros vonal) és karosszék (kék vonal) elrendezéseket. [3]



2.2. ábra. Kötegekbe rendeződés egy valódi mintában. [5]

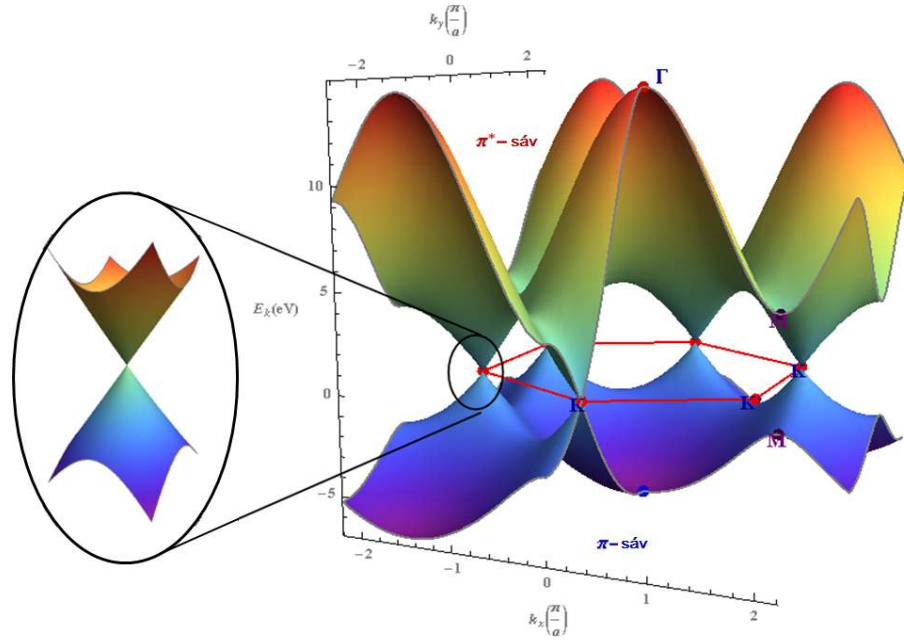
2.1.2. A nanocsövek elektronikus szerkezete

Elektronikus szerkezetük is a grafénből származtatható, aminek sáv szerkezetét a 2.3 ábra mutatja be. A grafén egy nulla tiltott sávval rendelkező fél-fém, aminek vezetési és vegyérték sávja a Brillouin-zóna K pontjában érintkezik¹.

A nanocsövek kvázi-egydimenziós szerkezete megkötést ad a lehetséges állapotokra. A k -tér azon irányában, ami a tengelyre merőleges iránynak felel meg a valós térben, diszkrét állapotokat találunk, mivel a hullámfüggvény egyértékűsége miatt nem változhat $|\mathbf{C}|$ eltolás hatására, így egy periodikus határfeltételt adva a megvalósulható $\mathbf{k}$ hullámszámokra.

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}} = 1 \quad (2.3)$$

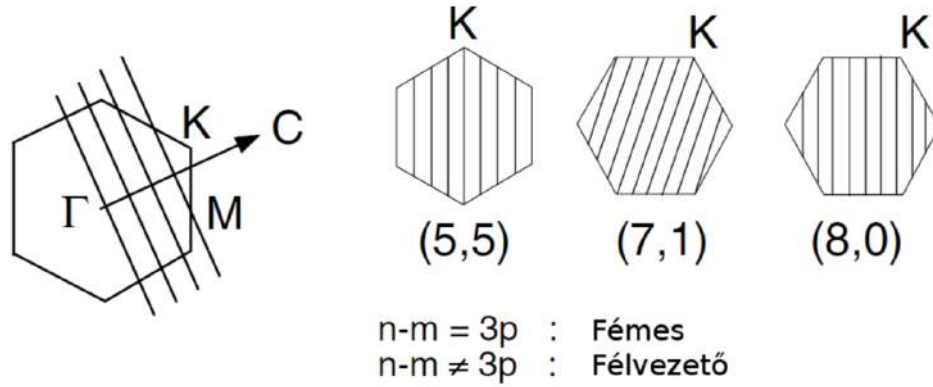
Ez alapján a lehetséges $\mathbf{k}$ értékek csak a $\mathbf{C}$ Hamada-vektor irányára merőleges egyenesek lehetnek (2.4 ábra). Hogyha a $\mathbf{k}$ megengedett halmazába beleesik a grafén Brillouin-zónájának K pontja, akkor a vezetési és vegyérték-sáv érinti egymást és fémcsövet kapunk.



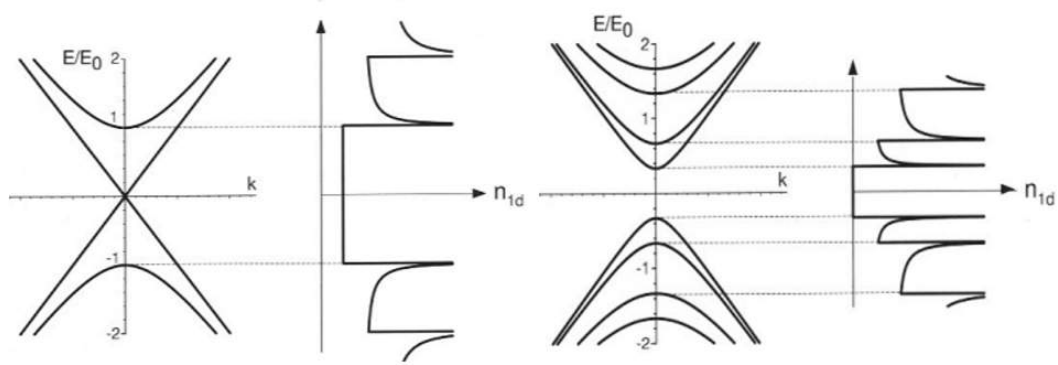
2.3. ábra. Grafén sáv szerkezete. [17]

A kiralitásvektor ismeretében egy egyszerű szabályt alkalmazva meghatározható, hogy az adott nanocső milyen vezetési tulajdonsággal rendelkezik. Vagyis az (n, m) kiralitású szén nanocső fémcső, ha $n - m$ osztható 3-mal és félvezető (vagy szigetelő) ellenkező esetben. Ez egyben azt is jelenti, hogy egy valódi mintában a fémcső és félvezető nanocsövek aránya körülbelül 1:2, és ezek véletlenszerűen vannak jelen a már említett köteges elrendeződésben.

¹Mivel a grafén két inekvivalens bázis atomot tartalmaz, ezért szigorúan véve két ilyen pont, K és K' is van a Brillouin-zónában.



2.4. ábra. Grafén Brillouin-zónája a nanocsövekben megengedett állapotok bejelölésével. [7]



2.5. ábra. Fém és félvezető nanocső diszperziós relációja és állapotsűrűsége. Vegyük észre, hogy a fém nanocsövekben egy kicsi, de véges állapotsűrűséget találunk a Fermi energiánál (középső vízszintes vonal), míg félvezető nanocsöveknél tiltott sávot láthatunk.

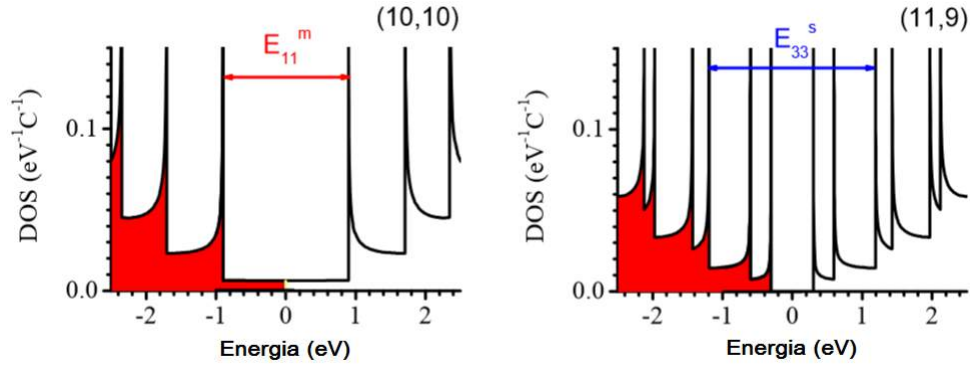
Ismerve a diszperziós relációjukat, a szén nanocsövek állapotsűrűsége, vagyis az egységnyi nagyságú energia tartományban lévő állapotok száma meghatározható. Ez definíció szerint:

$$\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE} = 2 \sum_{\underline{k}i} \delta(E - E_i(\underline{k})) = \frac{2V_d}{(2\pi)^d} \sum_i \int d^d k \delta(E - E_i(\underline{k})) \quad (2.4)$$

Itt d a dimenziót jelöli. Az állapotsűrűség (DOS: Density of states) ez alapján egy dimenzióban az energia hullámszám szerinti deriváltjának reciprokával arányos.

$$DOS \equiv \rho(E) \sim \left(\frac{dE}{dk} \right)^{-1} \quad (2.5)$$

A 2.5 ábra egy fém és egy félvezető nanocső energiájának hullámszám-függését tünteti fel szorosan kötött elektron közelítésben ("tight-binding")². Ezen látható, hogy a diszperziós relációban a lineáris tartományok mellett parabolikus viselkedést is találunk, amikhez a függvénynek lokális szélsőértékei tartoznak, vagyis ezeken a pontokon a deriváltja nulla értéket vesz fel. Ebből az következik, hogy az állapotsűrűsége itt divergálni fog, így jellegzetes csúcsokat okoz a Fermi-energiára szimmetrikusan. Ezeket **Van Hove-szingularitásoknak** nevezzük [3].



2.6. ábra. A $(10,10)$ fém és a $(11,9)$ félvezető egyfalú szén nanocsövek állapotsűrűsége a Fermi felület közelében a szorosan kötött elektron közelítésben számítva. Van Hove-szingularitásokat találunk az állapotsűrűségben a Fermi-energiára szimmetrikusan. Az ábra az E_{11}^m és E_{33}^s optikai átmeneteket mutatja példaként. A piros és üres területek a betöltött és betöltetlen állapotokat jelzik. [20]

A Van Hove-szingularitásoknak az egyfalú szén nanocsövek optikai vizsgálatánál jelentős szerepe van. Ez abból adódik, hogy csak a Fermi energiára szimmetrikus Van Hove-szingularitás párok között történhet optikai gerjesztés, az optikai átmenetek kiválasztási szabályai miatt.

Szorosan kötött elektron közelítésben számolva meg tudunk adni egy közelítő értéket fém (m) és félvezető (s) nanocsövek i -edik optikai átmenetéhez tartozó energiájára [9]:

$$E_{ii}^m \approx i \cdot \frac{0,85 \text{ [eV nm]}}{d \text{ [nm]}} \quad (2.6)$$

$$E_{ii}^s \approx i \cdot \frac{2,55 \text{ [eV nm]}}{d \text{ [nm]}} \quad (2.7)$$

Tehát egy adott átmenet energiája függ egyrészt a vizsgált nanocső geometriájától, illetve attól, hogy melyik Van Hove-szingularitásról történik a gerjesztés.

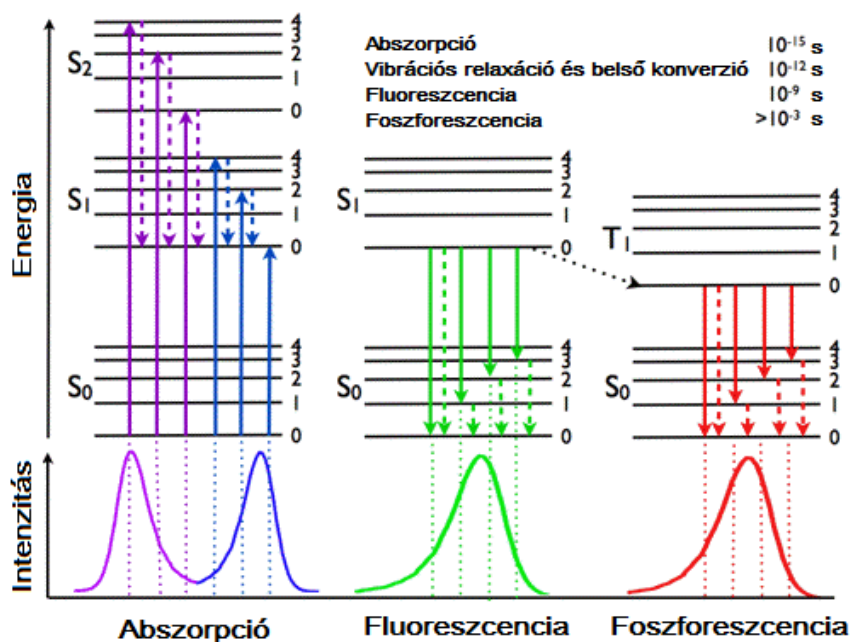
²Egyik legegyszerűbb modell, ahol az atomokhoz kötött elektronok hullámfüggvényeiből indulunk ki a számítások során, a többi iont perturbációként vesszük figyelembe.

2.2. Fotolumineszcencia

2.2.1. Fényemisszió jelensége

A következő alfejezet [16] alapján készült.

Egy molekulában fotonabszorpció következtében többféle folyamat mehet végbe. A gerjesztés utáni legerjesztődéseket a 2.7 ábra mutatja be.



2.7. ábra. Jablonski-diagram. Az ábrán szaggatott vonal jelöli a vibrációs relaxációkat és a belső konverziót. [24]

Fényelnyelés esetén a molekula egy gerjesztett állapotba kerül, aminek az energiája függ az abszorbeált foton energiájától, hullámhosszától. Legtöbbször egy olyan vibrációs szintre, ami a környezetével nincs termikus egyensúlyban. Azonban a termikus relaxáció gyorsan, pikoszekundumok alatt bekövetkezik, aminek következtében a molekula egy alacsonyabb vibrációs szintre kerül, a termikus energiának megfelelően. Ezt a folyamatot **vibrációs relaxációnak** nevezzük.

Az elektron spinállapota nem fog megváltozni az abszorpció hatására, vagyis ha az S_0 alapállapotban szinglett volt, akkor ezt megőrzi a gerjesztett S_1 állapotában is ³.

Függetlenül attól, hogy a gerjesztés melyik állapotba történt, a molekula az S_1 elektronállapot legalsó vibrációs szintjére kerül, vagyis a legalacsonyabb

³Szinglett állapotnak azt nevezzük, ha a molekula vagy atom elektronjainak eredő spinje $S=0$. Triplet állapot esetén ez az érték $S=1$. A szinglett állapot csak egyféleképp, a triplett háromféleképp valósulhat meg, innen származik az elnevezésük.

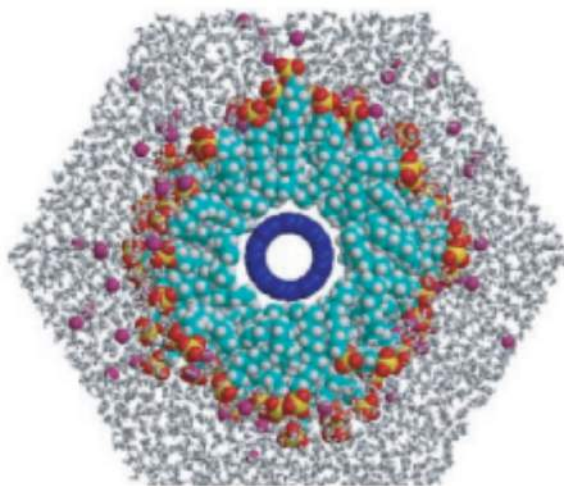
gerjesztett állapotba, ahonnan az emisszió történik az alapállapot valamelyik vibrációs szintjére (*Kasha-szabály*).

A gerjesztett állapot többféle módon szűnhet meg. **Fluoreszcenciának** nevezzük, ha az S_0 alapállapot egyik vibrációs állapotába való visszalépés egy lépésben történik, és azt foton kibocsátása kíséri. **Belső konverzióról** akkor beszélhetünk, ha a gerjesztésből származó energia teljesen hővé alakul. **Rendszerek közti átmenetnek** (*"intersystem crossing"*) hívjuk azt a folyamatot, amikor szinglett állapotból triplett állapotot kapunk, vagyis az elektron spin-állapota átfordul. Ha ebből a triplett állapotból történik az alapállapotba való visszalépés, akkor a legerjesztődést **foszforeszcenciának** nevezzük. Ez az átmenet tiltott, mivel szükséges hozzá a spin átfordulása, ebből adódóan sokkal nagyobb élettartama van, mint a fluoreszcenciának.

A két folyamatot - fluoreszcenciát és foszforeszcenciát - összefoglalóan **lumineszcenciának** nevezzük.

2.2.2. Fotolumineszcencia szén nanocsövekben

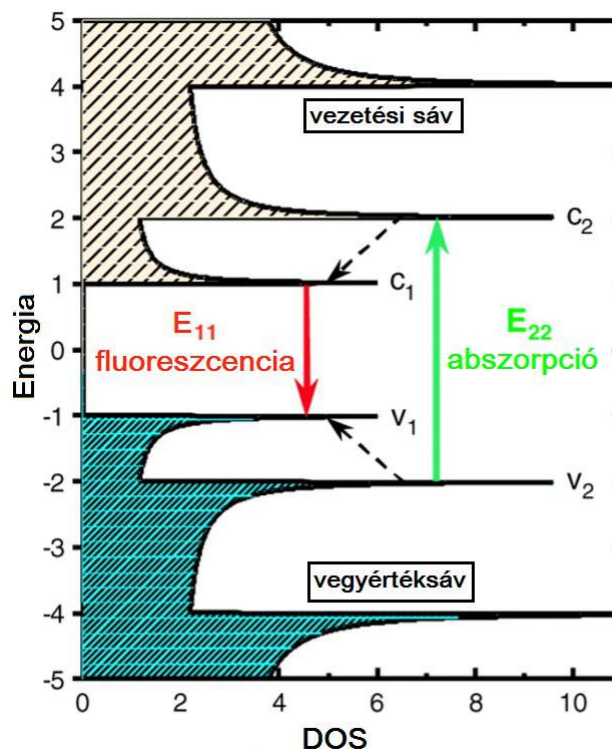
Speciálisan a szén nanocsövekben történő fotolumineszcencia többféleképpen megvalósulhat. Ezek a különböző folyamatok az optikai spektroszkópiai vizsgálatok során mind előfordulhatnak, attól függően, hogy épp melyik tud jobban érvényesülni. Fontos azonban megemlíteni, hogy megvalósulásukhoz egyedi szén nanocsöveket kell vizsgálnunk. A kötegekbe rendeződés miatt ugyanis előfordulhat, hogy egy félvezető nanocsőnek fémes szomszédja van, ezért nem figyelhetünk meg fotolumineszcens jelet, mivel itt az optikai energia nem radiatíván is le tud gerjesztődni.



2.8. ábra. Nátrium-dodecil-szulfát (SDS) molekulák individualizálnak egy szén nanocsövet. Az ábrán a nanocső sötétkékkel, az SDS molekula poláros és apoláros része pirossal és türkizkékkel van jelölve. A víz molekulák szürkével lettek ábrázolva. [12]

A nanocsövek individualizálása szurfaktánsok⁴ segítségével történik, olyan módon, ahogy a 2.8 ábrán látható, vagyis a vízben oldott hosszú molekulák beburkolják a nanocsöveket egy micellát képezve. Pár nanocső még így is összetapadhat, de ezzel az eljárással meg tudjuk akadályozni a nagyobb kötegek kialakulását [12].

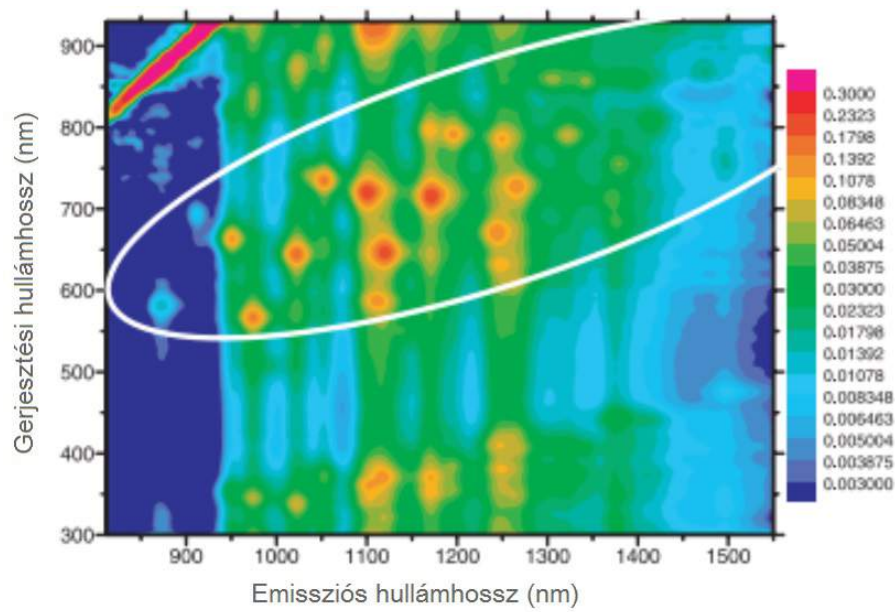
A nanocsöveken megvalósuló fotolumineszcens folyamatok közül a leg-egyszerűbb esetében a nanocső abszorbeál egy fotont, ezzel gerjesztve egy kvázirészecskét (lásd 2.2.3 alfejezet). Ez a Kasha-szabály értelmében a lehető legalacsonyabb energiájú állapotba mozdul el, ahol megtörténik az emisszió. A legalacsonyabb energiaállapot egy Van Hove-szingularitás lesz, ami egy adott kiralitású nanocsőnél jól meghatározott, vagyis egy nanocső mindig ugyanazon a hullámhosszon fog fotont emittálni. Ezt a folyamatot a 2.9 ábra szemlélteti.



2.9. ábra. Fotolumineszcencia egyfalú szén nanocsöveken. Itt az E_{22} energiájú optikai átmenetet gerjesztjük és az E_{11} energiának megfelelő foton emittálása történik. A két folyamat között mind a vezetési sávba gerjesztett elektron, mind a vegyértéksávban lévő lyuk nem radiatíván relaxál, amit szaggatott vonalak jelölnek. [2]

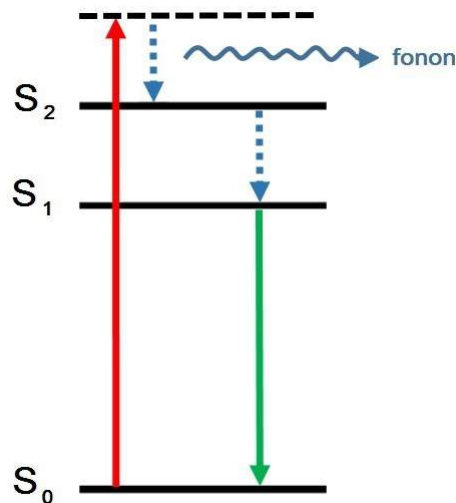
A fotolumineszcens spektroszkópia során több gerjesztési hullámhosszon vizsgáljuk a nanocsövek emissziós spektrumát. Egy ilyen mérést mutat be a 2.10 ábra. Ezen a fotolumineszcens térképen több csúcsot találunk, amik

⁴Felületi feszültség csökkentő hatással rendelkező molekulák, egy poláros és egy apoláros résszel.

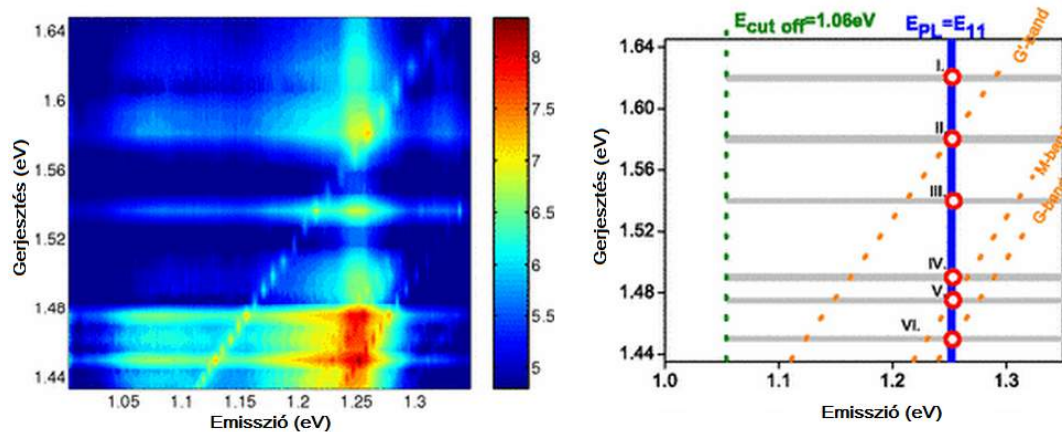


2.10. ábra. *Fotolumineszcens térkép ("PL map") egyfalú szén nanocsöveken.*[2]

mind egy-egy adott kiralitású nanocsőhöz tartoznak. Itt az előbbiek értelmében az emissziós hullámhossz egyértelműen definiált. Erre a tulajdonságra vezethető vissza az ábrán megjelenő függőleges csíkok eredete, vagyis az a tapasztalat, hogy egy emissziós hullámhosszhoz több gerjesztési hullámhossz is tartozhat. Ugyanis előfordul, hogy nem pont a 2. optikai átmenetéhez tartozó energiával gerjesztjük a nanocsövet, ekkor a többleten energiát a nanocső rezgései viszik el egy fonon kibocsátása során. A 2.11 ábra ennek a folyamatnak egy sematikus rajza.



2.11. ábra. *Fotolumineszcencia fonon kibocsátása mellett.*



2.12. ábra. Raman-szórásból származó vonal a fotolumineszcens térképeken. Itt a gerjesztési és emissziós koordináták hullámhosszak helyett energiában vannak kifejezve.[14]

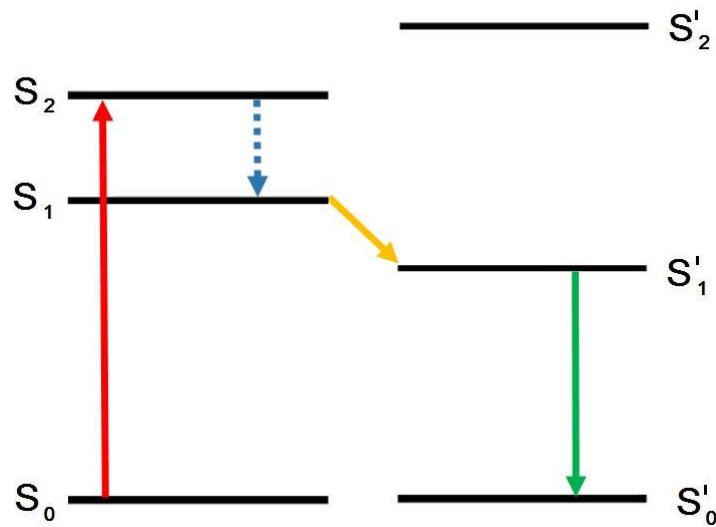
Ha a foton nem elnyelődik a molekulán, hanem rugalmatlanul szóródik rajta, miközben polarizálja az elektronfelhőt, akkor Raman-folyamatról beszélünk⁵. Egy fotolumineszcens mérés közben is megjelenhetnek az ebből származó jelalakok, hiszen ezt a szórt fényt is képesek vagyunk detektálni.

Szén nanocsöveknél jellegzetes Raman-szórásból származó rezonanciacsúcsokat találunk bizonyos energiáknál, amik egy fotolumineszcens térképen különböző meredekségű vonalakként fognak megjelenni. Ha egy ilyen Raman-vonal áthalad egy kiralitáscsúcson, vagyis ha a rezonanciából származó energia megegyezik az E_{11} optikai átmenethez tartozó energiával, akkor a tapasztalat szerint az itt mérhető jel felerősödik [14]. A 2.12 ábra az ezzel kapcsolatos mérési eredményeket mutatja be.

A szén nanocsövek egy valódi mintában kötegekbe rendeződnek és mivel teljesen izolálni nehéz őket, a mérések során még egy folyamatot tapasztalhatunk. Az összetapadás miatt ugyanis elég közel kerülnek ahhoz a nanocsövek, hogy ha adott energiával gerjesztjük az egyiket, akkor az többletenergiáját átadhassa egy másik nanocsőnek és a legerjesztődés itt jöhessen létre [13]. Ezt mutatja be a 2.13 ábra.

Emiatt a mérés során megjelenhetnek olyan csúcsok a fotolumineszcens térképen, amikhez nem tartozik szén nanocső. Ezeknek a gerjesztési hullámhosszát az egyik szén nanocső E_{22} optikai átmenete határozza meg, az emissziós hullámhosszát pedig a másik nanocső E_{11} optikai átmenete definiálja.

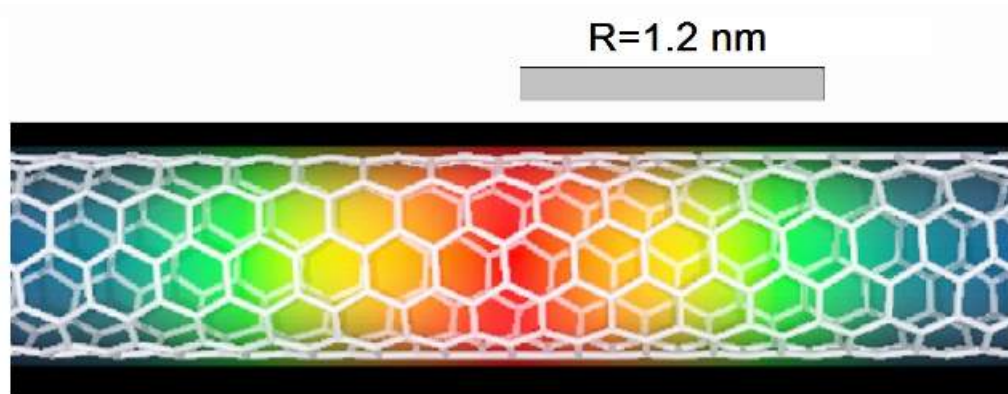
⁵A foton rugalmasan is képes szóródni a molekulákon, ekkor Rayleigh-szórásról beszélünk. Ennek a jelnek a detektálását szűrők segítségével akadályozzuk meg.



2.13. ábra. Egy szén nanocső átadja többletenergiáját egy másiknak. A gerjesztés az első, az emisszió pedig a második nanocsövön fog történni, amennyiben egy kötegben össze vannak tapadva.

2.2.3. Excitonok

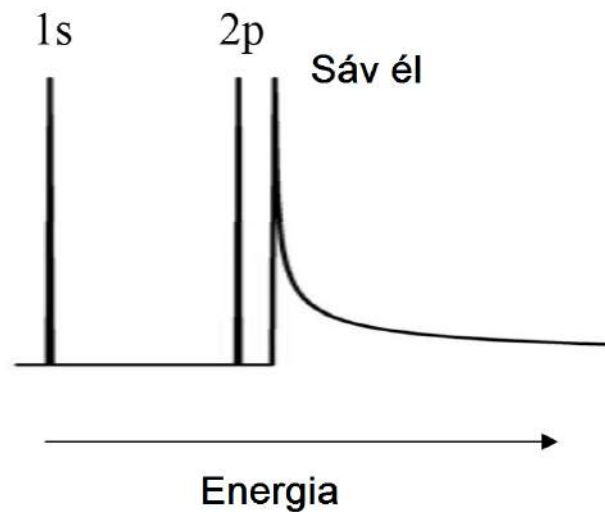
Szén nanocsövek optikai gerjesztése során nem független részecskéket, hanem erősen kölcsönható elektron-lyuk párokat vizsgálunk. Ezek keltéséhez véges energiával gerjesztünk egy elektront a vegyérték sávból a vezetési sávba. Az így keletkezett ellentétes töltésű részecskék között vonzó Coulomb-erő hat, ami félvezetőkben és szigetelőkben hosszú hatótávolságú, erős kölcsönhatásként jelenik meg. Ennek hatására kötött állapot alakul ki az elektron és lyuk között, amit **exciton**nak nevezünk [19].



2.14. ábra. $1s$ -exciton burkoló hullámfüggvényének sűrűsége a $(6,5)$ SWCNT-n, aminek átmérője $0,8\text{ nm}$. A sűrűség az elektron és lyuk megtalálási valószínűségét fejezi ki, a bejelölt távolság az exciton félszélességét jelöli. [11]

Az eddigiek során egyelektron hullámfüggvényeket vizsgáltunk, amikor az állapotok az egész szilárdtestben kiterjedtek. Az excitonok esetén másfajta viselkedést tapasztalunk, hiszen ennek hullámfüggvénye térben lokalizált, bár az elektron-lyuk pár elmozdulása megengedett.

A kvázi-egydimenziós szerkezet miatt alakulhat ki ez a kötött állapot. Ebben az esetben ugyanis nincs lehetősége az elektron-lyuk párnak egymástól eltávolodnia úgy, ahogyan ez egy kristálynál megtörténhet. Egymáshoz kötve mozognak addig, amíg nem rekombinálódnak. Ezt szemlélteti a 2.14 ábra, ahol látható, hogy az elektron hullámfüggvénye a lyuk körül lokalizált.



2.15. ábra. *SWCNT* állapotsűrűsége exciton jelenlétében.

Elektron-lyuk kölcsönhatás miatt a kialakuló excitonoknál hidrogénatom-szerű, úgynevezett Rydberg-sorozatot alkotó állapotokat tapasztalunk [11]. A 2.15 ábrán az $1s$ és $2p$ állapot energiája van feltüntetve a szén nanocső egyelektronra vett sávstruktúrájához tartozó DOS mellett. Egy ilyen állapot és a sávél közötti energiakülönbség az exciton kötési energiája, amely akár 1eV nagyságú is lehet.

A fotolumineszcens mérések során a szén nanocső mintánkban adott hullámhosszúságú fénnel gerjesztünk egy ilyen elektron-lyuk párt, ami ezt követően a legalacsonyabb energiájú megengedett állapotra mozdul el. Itt rekombinálni fog és emittál egy fotont az adott állapotnak megfelelő energiával (2.9 ábra). A fotolumineszcens spektroszkópiában ezt a kibocsátott fotont vizsgáljuk.

A 2.6 ábrán feltüntetett kétféle vezetési tulajdonsággal rendelkező szén nanocső állapotsűrűségének tanulmányozásával észrevehető, hogy a fotolumineszcens mérések csak félvezető nanocsövek esetén fognak mérhető jelet adni. Mivel fémes nanocsöveknél a vegyérték és vezetési sáv összeér, így a gerjesztett kvázirészecske a nulla energiának megfelelő állapotba fog elmozdulni és nem történik fotonkibocsátás.

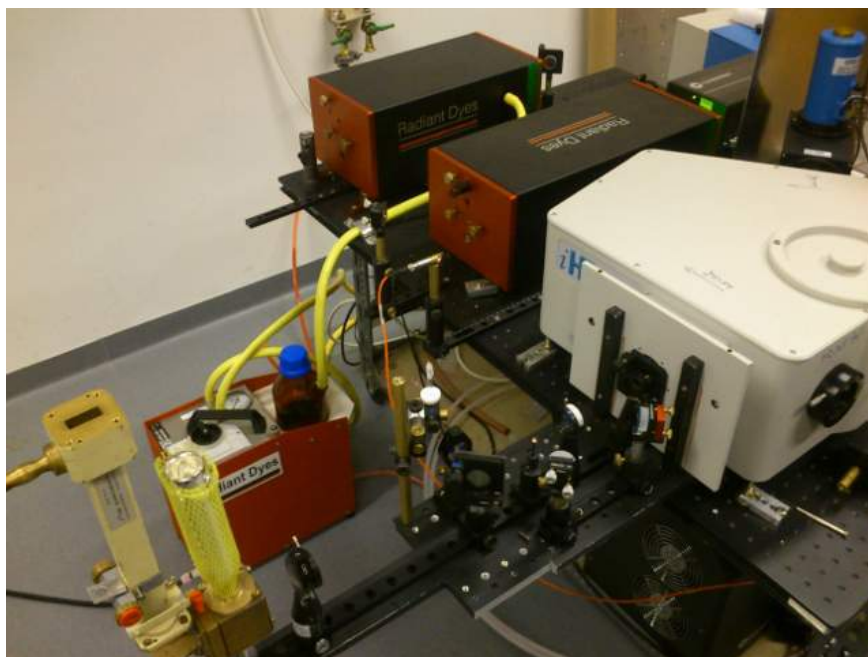
3. fejezet

Mérési elrendezés

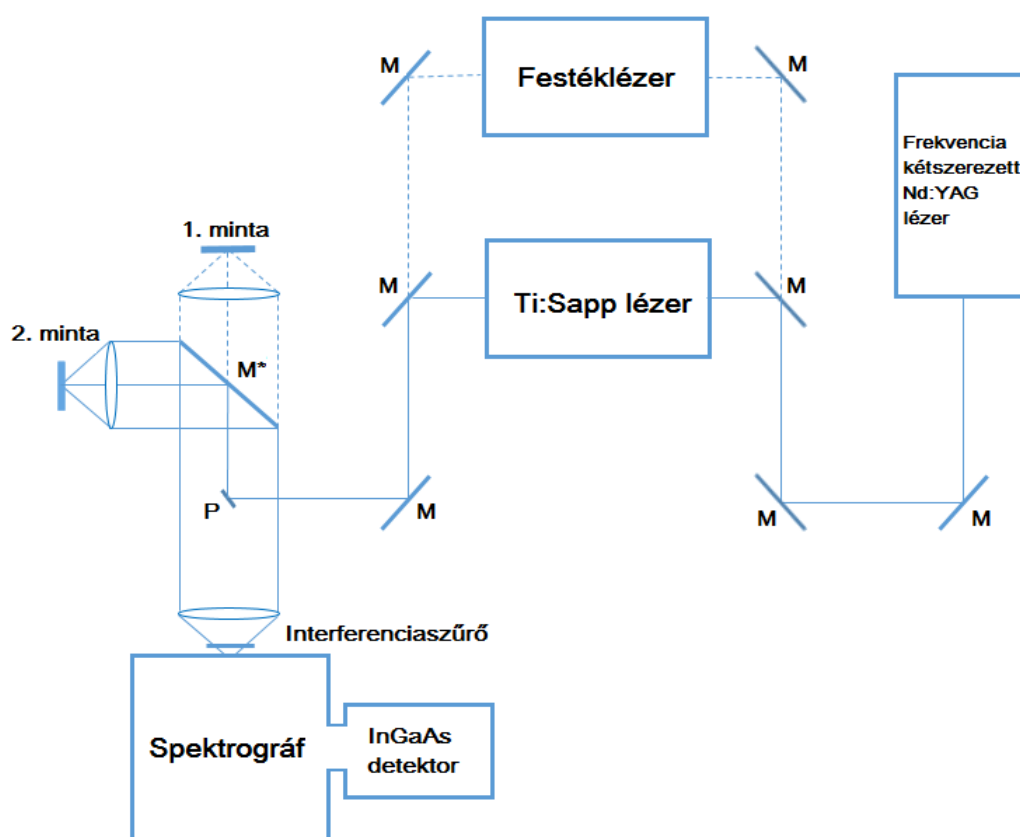
3.1. Saját fejlesztésű spektrométer

A dolgozat elkészítéséhez szükséges méréseket a laborban összeállított, saját fejlesztésű spektrométeren végeztük. A berendezést Negyedi Milán fejlesztette az MSc szakdolgozata alatt. Én a spektrométer tesztelésében illetve egy nagyobb átépítésében - amire költözés miatt volt szükség - vettem részt. A munkám során készítettük azt a kisebb fejlesztést is, ami lehetővé teszi, hogy a spektrométerrel szimultán mérhessünk két mintán, szobahőmérsékleten illetve 77 K-en, cseppfolyós nitrogénben.

A kereskedelmi forgalomban kapható spektrométereknek is megvannak az előnyei, de a további kutatásokhoz számunkra ez az összeállítás az ideális.



3.1. ábra. Saját fejlesztésű fotolumineszcens spektrométer.



3.2. ábra. A spektrométer blokkábrája. Itt M a tükröket, P a 90° -os prizmat, M^* pedig azt a speciális tükröt jelöli, amivel a két minta között tudunk választani.

3.1.1. Fényforrás

A fotolumineszcens (továbbiakban PL) mérésekhez monokromatikus fényforrásra van szükségünk, amihez a lézerek ideális választásnak bizonyulnak. Pumpált hangolható lézerekkel dolgozunk, amiknél a populáció inverziót egy másik lézer hozza létre, jelen esetben egy kétszerezett frekvenciájú, 532 nm-en működő Nd:YAG szilárdtest lézer (*Coherent Verdi 5G*).

A vizsgálandó hullámhossz tartomány lefedéséhez két lézerrel kellett méréseket végeznünk. A látható, 560 és 700 nm közötti területhez egy festéklézert használtunk ¹, majd a 700 nm fölötti részekhez egy Ti:Sapp szilárdtest lézert. (*Radiant Dyes GmbH*)

A lézerek hullámhosszának kiválasztását mindkét esetben az optikai rezonátorba helyezett Lyot-szűrő (6.2 függelék) biztosítja.

¹Felhasznált festékek a következők: Rodamin 6G, Piridin, Rodamin 101

3.1.2. Optikai elrendezés

Gyűjtőoptika

A hangolható lézerből kilépő fényt elsőként tükrök segítségével egy kis derékszögű prizma (P) vezetjük, aminek feladata, hogy a spektrométer tengelyével párhuzamossá tegye a mintára eső fényt. Így egy 180° -os geometriájú elrendezést kapunk.

Ezt követően egy lencse segítségével történik a fókuszálás, majd ugyanezzel az elemmel az emittált fény összegyűjtése, kollimálása is. A felhasznált lencse egy akromatikus dublett (*Thorlabs "AC254-030-B"*, $f/\# = 1,2$), amivel a kromatikus aberrációt, vagyis a törésmutató hullámhossz függését kiküszöbölhetjük ki, ami a mérendő hullámhossz tartományon már jelentőssé válhat. Végezetül egy újabb lencse fókuszálja a kollimált nyalábot a spektrométer bemeneti nyílására. Ez a lencse a spektrográf f -számához² illeszkedik, ami ennél a spektrométernél $f/\# = 4,1$. Ez az érték szabja meg tehát a spektrográfon kívüli elemek távolságát.

Mivel szimultán két mintán is végeztünk méréseket, ezért a prizma után egy tükör (M^*) kerül, amivel a második mintát is meg tudjuk világítani, illetve a róla érkező fényt ennek segítségével juttatjuk a spektrométerbe. A második minta előtt szintén egy akromatikus dublettet használunk fókuszálásra és fénygyűjtésre. A tükör könnyen kivehető, így ezzel a módszerrel gyorsan lehet azonos körülmények között két mintát is vizsgálni anélkül, hogy az optikai elemeket újra állítanánk.

Kriosztát

A feladat elvégzéséhez 77 K -en kellett méréseket végezni, ezért a két mintánkból az egyiket folyékony nitrogén segítségével erre a hőmérsékletre hűtöttük le.

Ehhez a szén nanocső mintát tartalmazó kvarcsövet egy kriosztátba helyeztük, amit megtöltöttünk a forrásban lévő nitrogénnel. Ez a folyamat azonban buborékképződéssel jár, ami gondot okozhat az emittált jel detektálásában, zajossá válik tőle a mérés. Ahhoz, hogy a minta előtt elhaladó buborékokat kiküszöböljük, a kvarcsövet vákuumzsír segítségével a kriosztát falához tapasztottuk. Ez az elrendezés a dupla üveg miatt nehezíti a fókuszálást és a detektált jel erősségén is ront egy keveset.

Interferenciaszűrő

A zavaró jelek kiszűrésére a bementi nyílás elé egy hullámhosszban felüláteresztő interferenciaszűrőt helyeztünk (*Thorlabs "FEL900"* és *Thorlabs "FELH0800"*). Ez szükséges egyrészt a lézer fénye miatt, aminek hullámhossza 800 nm felett már belesik az általunk mért tartományba. Másrészt

² A fókusz távolság és az átmérő hányadosa.



3.3. ábra. A méréshez használt kriosztát.

fontos a szűrő használata a mintáról szóródó Rayleigh-fény miatt, ami a molekulákkal rugalmasan ütköző fotonokból származik. A spektrométerbe bejutva és ott szóródva széles tartományon ad zavaró jelet, illetve a rácsról másodrendben is visszaverődik és így egy kiugró csúcsot ad a gerjesztési hullámhossz kétszeresénél is.

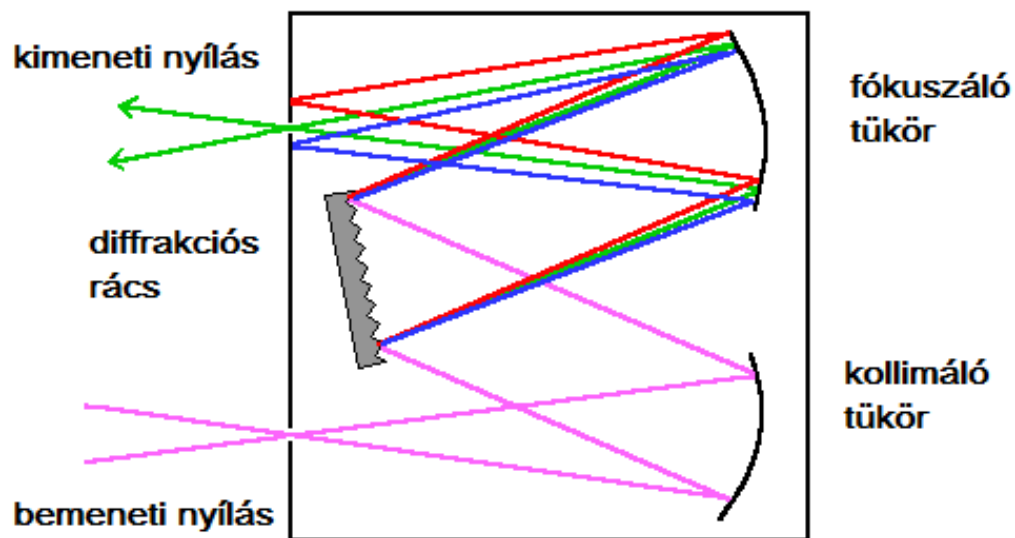
Az általunk használt szűrők OD6 elnyomással rendelkeznek, tehát a szűrő tartományban 6 nagyságrenddel csökkentik a beérkező jelet. A fényt átengedő tartományban viszont a transzmissziójuk körülbelül 90 %-os, tehát a veszteségük nem jelentős.

3.1.3. Spektrográf

A szűrő után egy egycsatornás *Jobin Yvon iHR320* spektrométer következik ($f/\# = 4,1$). Ennek feladata, hogy a beérkező fényt hullámhossz szerint szétbontva képezze le a kimeneti nyílásra, jelen esetben egy hagyományos, Czerny-Turner összeállítással.

Az első konkáv tükör fókuszpontjában található a bemeneti nyílás, így a tükrőről egy kollimált nyaláb halad tovább a sík diffrakciós rácsra. Ez az elem szétbontja hullámhossz szerint a fényt, de az továbbra is kollimáltan érkezik a második konkáv tükörre, aminek fókuszpontjában található a kimeneti nyílás.

Egycsatornás spektrométert használtunk, tehát a diffrakciós rács forgatásával változtattuk a detektorra eső hullámhosszt. A detektálás megoldható diódasor használatával is, ekkor hullámhossz szerint szétterített fény érkezik a detektorra és nem szükséges a rács forgatása (3.4 ábra).



3.4. ábra. Czerny-Turner konfiguráció[28]

3.1.4. Detektor

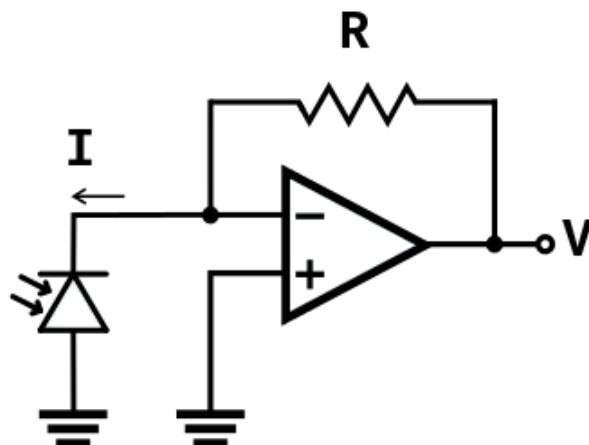
Egy InGaAs fotodiódát használunk a fotolumineszcens jel detektálására.

A félvezető fotodiódák működése fotovoltaikus elven történik. Két különböző anyagból p-n átmenetet hozunk létre, aminek hatására azok kémiai potenciáljai kiegyenlítődnek, hogy az egyensúly megmaradjon. Ehhez az ellentétes töltéshordozók diffúziója szükséges, vagyis az n-tartományba lyukak, a p-tartományba elektronok vándorolnak. Így azonban csökken az átmenetnél a töltéshordozók koncentrációja, egy kiürített réteg alakul ki, ami potenciálkülönbséghez vezet. Foton detektálásakor egy töltéshordozó pár alakul ki a p-n átmenetben, amik a létrejött potenciálkülönbség hatására átkerülnek a másik rétegbe (elektronok az n-rétegbe, lyukak a p-be mozdulnak), ezért megváltozik az átmenet karakterisztikája.

Ez még nem lenne elegendő a jel detektálásához, megfelelő elektronikának is a rendelkezésünkre kell állnia. A fotodiódákban a 3.5 kapcsolási rajzon feltüntetett műveleti erősítőt találunk, ami a foton elnyeléséből származó áramot feszültséggé képes konvertálni.

Ennek a megvalósításához a műveleti erősítővel párhuzamosan van kötve egy visszacsatoló ellenállás, aminek nagyságát ismerjük. A keltett áram csak ennek az elemnek az irányába képes folyni, mivel a műveleti erősítő nagyságrendekkel nagyobb ellenállással rendelkezik. Az Ohm-törvényt felhasználva a mért feszültség ismeretében kiszámíthatjuk a foton hatására létrejött áramot. Ez a kapcsolat egyben fel is erősíti a mérendő jelet.

A fotodiódák főbb tulajdonságait az érzékelő anyag megválasztása határozza meg, ettől függ, hogy milyen hullámhossz tartományban használható az adott dióda. A méréshez választott detektor (indium-gallium-arzenid) a közeli infravörös tartományban érzékeny.



3.5. ábra. A fotodióda és az áram-feszültség konvertáló áramkör sematikusán.[25]

3.2. Összehasonlítás egy konvencionális spektrométerrel

3.2.1. Jobin Yvon FluoroLog spektrométer

A kereskedelmi forgalomban kapható spektrométerek használata bizonyos szempontból kényelmesebb, mint egy új rendszer összeállítása. Ezek a spektrométerek nem igényelnek további építést és beállítást, de mégis részenként lehet összeválogatni, hogy a nekünk leginkább megfelelő tulajdonságokkal bíró berendezést használhassuk.

Összességében egy felhasználóbarát, teljesen automatizált elrendezésről beszélhetünk, aminek működtetése könnyen megtanulható, de nem is fejleszthetünk vagy változtathatunk rajta nekünk tetszően.

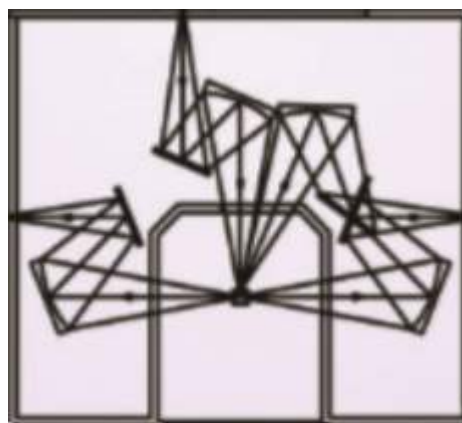
Itt azt a változatot mutatom be, amin további méréseket végeztem a Bécsi Egyetemen, tehát a HORIBA Ltd. által gyártott Jobin Yvon Fluorolog spektrométer 3.8 ábrán bemutatott összeállítását [26].

Ebben az elrendezésben a fényforrás egy 450 W-os Xenon lámpa. Mivel monokromatikus fényre van szükség a PL mérésekhez, ezért a lámpát egy úgynevezett szubtraktív dupla rácsos monokromátor követi, aminek feladata a gerjesztő fény felbontása. A szubtraktív dupla rácsos monokromátor lényege, hogy két egymással ellentétes diszperzióban lévő rácsot tartalmaz Czerny-Turner konfigurációban. Ezek között egy rés található, ami csak a kívánt hullámhosszat engedi át. Azonban a teljes monokromátor után sem lesz a fénynek hullámhossz szerint diszperziója, mivel a két rács egymással ellentétesen működik. Ezzel a konfigurációval a mintára eső fény intenzitása csökken a dupla rács miatt.

A spektrométer következő egysége a fénygyűjtő optikát és a mintatartót foglalja magába, ahogy a 3.6 és a 3.7 ábrákon látható [26]. A folyékony min-



3.6. ábra. Mintatartó és gyűjtőoptika.

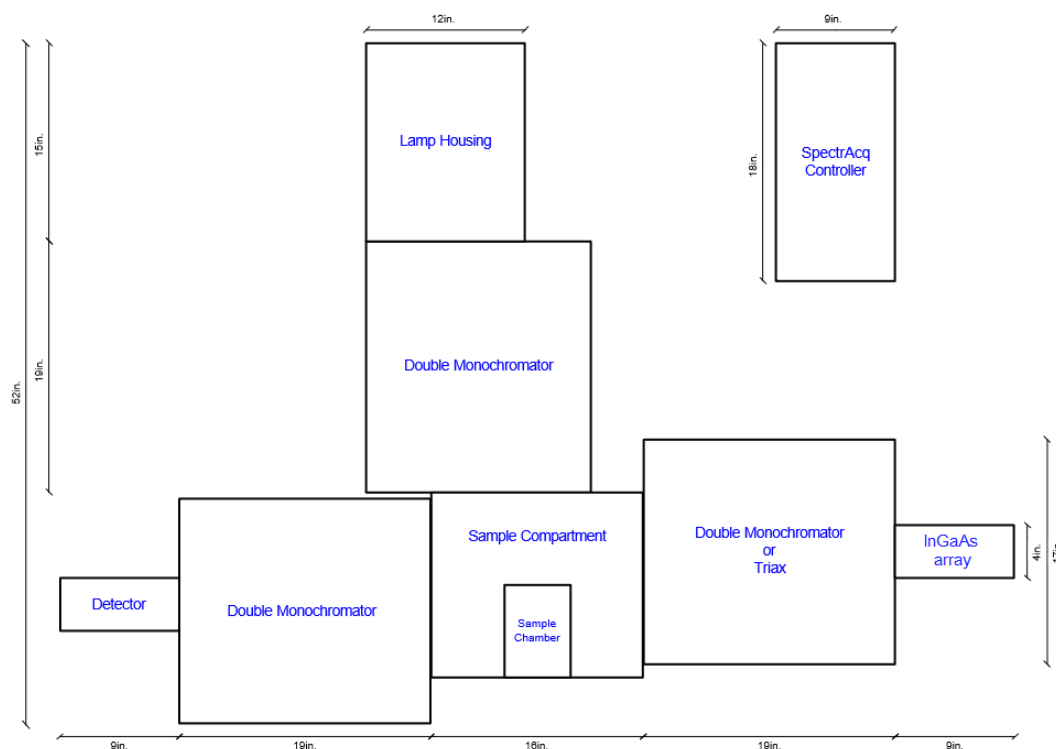


3.7. ábra. Fényút ábrázolása.

tánkat egy küvettában helyezhetjük el egy erre kialakított tartóban az elem közepén. A fókuszálás konkáv tükrökkel történik.

Ezt követően a fény a korábban ismertetett *Jobin Yvon iHR320*, Czerny-Turner elrendezésű spektrográfba jut (3.4 ábra).

Detektornak InGaAs fotodiódasort használunk, tehát ebben az esetben többcsatornás spektrométerről beszélhetünk. Ekkor az összes mérendő hullámhossz detektálása egy időben történik, mivel szétterített fény érkezik a diódasorra.



3.8. ábra. *Jobin Yvon FluoroLog spektrométer (FL3-222 - Dimensions)*[26]

3.2.2. Összehasonlítás

Gerjesztő fény

Legelső szembetűnő különbség a kétféle fejlesztés között a fényforrás megválasztása. Amíg az általunk használt spektrométer lézert fényt használ, addig a konvencionális változatba Xenon lámpa van beépítve.

Lézerrel 100 mW nagyságrendű fény jut a mintára. A lézert fény intenzitása függ a hullámhosszától és a pumpa lézer teljesítményétől is, ezért ez csak egy közelítő érték³. Ezzel szemben a Xenon lámpával alig 1 mW-os gerjesztést tudunk elérni, amennyiben 1 nm-es gerjesztési ablakot választunk ki. Ebben az is közrejátszik, hogy a dupla rácsos monokromátoron veszít az intenzitásából. Felbontásban nincs különbség, mindkét esetben 1 nm pontossággal vagyunk képesek meghatározni a gerjesztő fény hullámhosszát.

Két effektuson keresztül érdemes összevetni ezeket a fényforrásokat. Először is különbség közöttük, hogy amíg a lézerek monokromatikusak, addig a Xenon lámpa nagy hullámhossz tartományon keresztül sugároz, így a fény felbontása után jelentősen veszít intenzitásából. Ennek a tulajdonságnak a jellemzésére a **spektrális teljesítmény sűrűségüket** (*"power spectral density"*) érdemes megvizsgálni, ami az egységnyi hullámhosszon kibocsátott teljesítményt adja meg.

$$PSD = \frac{dP}{d\lambda} \quad (3.1)$$

Ebben az definícióban a kisugárzott teljesítményt jelöli dP és a spektrális szélességet $d\lambda$.

A lézerek esetében a spektrális szélesség 1 nm, ezért ha 100 mW teljesítménnyel számolunk, akkor a spektrális teljesítmény sűrűség $PSD = 100 \text{ mW nm}^{-1}$. A Xenon lámpa esetében csak becslést tudunk adni erre az értékre. Ennél a fényforrásnál ívkiülés okozza a fénykibocsátást, de olyan nagy nyomáson megy a folyamat végbe, hogy közelíthetjük egy feketetest sugárzásával. Egy közel 4000 K hőmérsékletű test által kibocsátott fény spektrális szélessége körülbelül 800 nm [23]. A 450 W teljesítményből jelentős mennyiség azonban nem a fény kibocsátására, hanem hőre fordítódik, így csak mintegy 10% lesz számunkra ebből releváns. Így ha feltesszük, hogy a monokromátoron nem történik veszteség, 45 W optikai teljesítményt vehetünk számításba. Tehát a Xenon lámpa spektrális sűrűsége ezek alapján $PSD = 4.5 \text{ mW nm}^{-1}$. Ez a becslés nagyságrendileg megegyezik a minta előtt mérhető értékkel, ami $PSD^* = 1 \text{ mW nm}^{-1}$. Így elmondhatjuk, hogy a lézer spektrális sűrűsége adott hullámhosszon két nagyságrenddel jobb, mint a Xenon lámpáé.

A következő különbség, amit figyelembe kell vennünk, az a fényforrások irányítottságát jellemzi. Ehhez tartozó tulajdonságuk az egységnyi felület által egységnyi térszögben kisugárzott teljesítmény, amit **fényességnek** (*"brightness"*) nevezzük:

³A korábban felsorolt lézerekkel akár 1 W erősségű fényt is képesek vagyunk létrehozni.

$$B = \frac{dP}{\cos\vartheta dS d\Omega} \quad (3.2)$$

Itt dP a kisugárzott teljesítményt, ϑ a felület normálisa és a sugár iránya által bezárt szöget, Ω a térszöget, dS pedig az egységnyi felületet jelöli[22].

Lézereknél a fény irányított és ideális esetben a nyaláb átmérője λ nagyságáig vihető le. Ebben az esetben a fenti képlet leegyszerűsödik, a kisugárzott teljesítményből és a lézerfény hullámhosszából meghatározható:

$$B = \frac{P}{\lambda^2} \quad (3.3)$$

Egy 100 mW teljesítményt kibocsátó hangolható lézer, aminek a hullámhossza 560 és 870 nm között változtatható, ezek alapján $B = 1,3....3,2 \cdot 10^{11} W sr^{-1} m^{-2}$ fényességű. Egy 450 W teljesítményű Xenon lámpa viszont nagyobb térszögben sugároz, éppen ezért ebben az esetben fontos a megfelelő gyűjtőoptika még a monokromátor előtt. A konvencionális elrendezésben ezt nagy tükrökkel oldották meg, ami a teljes térszög körülbelül 1/10-ed részéből gyűjti a fényt. Egy ilyen lámpában cm-es méretű ívkisülés keletkezik, ezzel a kibocsátás felületére $dS = 10^{-5} m^2$ -rel közelíthetjük. Így összességében egy durva becslés után azt mondhatjuk, hogy a Xenon lámpa fényessége $B = 4 \cdot 10^6 W sr^{-1} m^{-2}$.

Vagyis hiába a kisebb teljesítmény, a lézer fényessége is nagyságrendekkel nagyobb a lámpa fényességénél.

Gyűjtőoptika

A fénygyűjtés szempontjából minél kisebb f-számú gyűjtőoptikára van szükségünk, mivel ezzel tudjuk biztosítani, hogy a fotonok gyűjtése nagy térszögben történjen. A 3.6 ábrán látható beállítás $f/\# = 4$ értéket eredményez, míg az általunk alkalmazott 180° -os elrendezésben ez az érték megfelelően kicsi, körülbelül a konvencionális spektrométerben tapasztalható harmada. Mivel az f-szám térszöget jellemez, ezért a jel/zaj arány megállapításánál négyzetesen kell figyelembe venni.

Különbséget találunk a spektrográf előtt található szűrőben is. Az általunk fejlesztett spektrométerbe egy felülatéresztő, OD6 elnyomással rendelkező interferenciaszűrő került. A konvencionális spektrométerben lévő beépített szűrő pontos optikai paramétereit nem ismerjük, de a vele készített spektrumokból egyértelműen látszik, hogy rosszabb a szűrőképessége, mivel a gerjesztő fény bejut a spektrográfba. Képek a 4.2 fejezetben találhatóak.

Mérés és detektor

A konvencionális spektrométer egyik előnye, hogy automatizált, így a hullámhossz váltásához nem szükséges az operátornak állítani a műszert, ellentétben a lézer hangolásával. Ez persze felgyorsítja a mérés menetét.

A detektálás mindkét elrendezésben egy InGaAs fotodióda feladata, de mégis lényeges különbség van közöttük. A saját spektrométerünk 1 pixellel végez mérést, ellentétben a többcsatornás konvencionálissal, ami egy diódasorral, 1024 pixelen egyszerre mér.

Ezt kétféleképpen értelmezhetjük, de mindkét esetben ugyanarra a konklúzióra jutunk. Tekinthejük egyrészt úgy ezt a különbséget, hogy ha ugyanannyi ideig tart mindkét elrendezésnél a mérés, akkor amíg az egycsatornás detektor végighalad az összes mérendő hullámhosszon, az alatt a fotodiódasor minden pixelét éri az emittált fény, így több fotont tud gyűjteni azonos idő alatt. Másrészt vizsgálhatjuk úgy is, hogy fotodiódasor esetén kevesebb idő szükséges ugyanahhoz a jel/zaj viszony eléréséhez.

A fotonok detektálására Poisson-folyamatot tételezünk fel, aminél a szórásnégyzet megegyezik a várható értékkel. Az utóbbi itt maga a jel, a szórá pedig a zajjal egyezik meg. Ezért a jel/zaj arány a mérés idejének gyökével arányos, hiszen ha t -szeresére nő a mérés ideje, akkor a várható értéke is t -vel szorzódik, a szórá viszont csak $\sqrt{t}$ -szerese lesz az eredetinek.

Tehát a fentiek alapján a fotodiódasor használata $\sqrt{1024} = 32$ szorzóval jobb jel/zaj arányt eredményez. Persze ezt az értéket más tényezők is befolyásolják, amiket a tényleges arányhoz figyelembe kell venni.

A PL mérések során egy olyan spektrométerre van szükségünk, ami a lehető legnagyobb jel/zaj arányt képes produkálni. A 3.1 táblázatban ezt az értéket befolyásoló tényezők és hatásuk lett összegyűjtve. A konvencionális spektrométer jel/zaj arányát vettük egységnyinek és ehhez viszonyítottuk a másik értéket. Ezek alapján elmondható, hogy az általunk fejlesztett spektrométerrel végzett mérések kevésbé zajosak, a célnak inkább megfelelnek. Ez köszönhető főként a fénygyűjtés optimalizálásának, illetve a fényforrás megfelelő megválasztásának, hiszen lézertény használataival nagyobb gerjesztést tudunk elérni.

	Konvencionális spektrométer	Saját fejlesztésű spektrométer
Gerjesztés	~ 1 mW	~ 100 mW
Felbontás	1 nm	1 nm
Fénygyűjtés (f/#)	4	1,2
Pixelek száma	1024 db	1 db
Mérési idő	140 s/spektrum	120 s/spektrum
Jel/Zaj	1	40

3.1. táblázat. A két spektrométer közötti különbségek számokban kifejezve.

A mérhető PL spektrumok és térképek összehasonlításával a 4.2 fejezet foglalkozik. A kísérletből kapott adatok jó egyezésben vannak az itt számított értékekkel.

4. fejezet

Eredmények és értelmezésük

4.1. Lézeres fotolumineszcens térkép

4.1.1. Egyedi spektrumok

Minták

A szén nanocsövek vizsgálata szuszpenzió formájában, kvarccsövekben történt.

Ehhez első lépésként 2 tömegszázalékos nátrium-deoxichalát (DOC) felületi feszültség csökkentő vizes oldatba kevertük el az egyfalú szén nanocső mintánkat (HiPco) ¹, majd ezt egy órán keresztül szonikáltuk, hogy a nanocsövek nagyobb kötegekbe rendeződését megakadályozzuk. A DOC is az újra összeállást hivatott meggátolni azzal, hogy az egyedi nanocsöveket beburkolja.

Következő lépésként egy órán keresztül 200.000 g gyorsulással ultracentrifugáltuk a szuszpenziót. Ekkor a nagyobb tömegű nanocsövek leülepedtek a küvetta aljában, így a szonikálás után megmaradt nagyobb kötegeket is ki tudtuk szűrni.

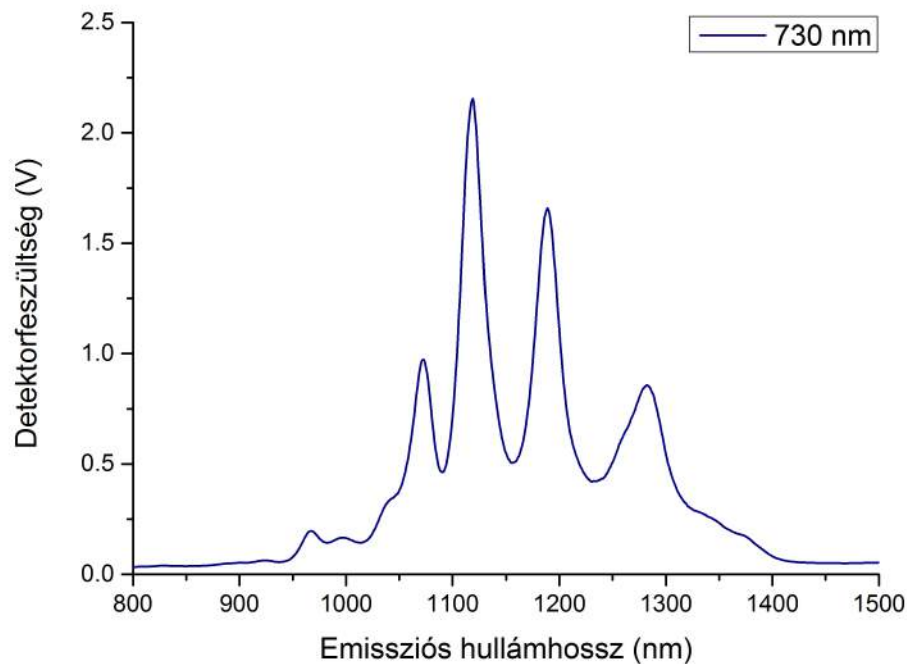
Végezetül a szuszpenzióban fennmaradt mintát óvatosan leöntöttük a leülepedett fázisról (dekantáltuk) és egy 4 mm külső átmérőjű kvarccsőbe töltöttük.

PL mérés szobahőmérsékleten

Elsőként a Lyot-szűrő forgatásával 1 nm-es pontossággal kiválasztottuk a mérendő hullámhosszt *Avantes AvaSpec 2048* spektrométerrel², amit a fény útjába helyeztünk.

¹Kereskedelmi forrásból származó szén nanocső mintát használtunk a következő paraméterekkel. Forrás: Carbon Nanotechnologies Inc. Houston, USA. Elkészítési módszer: HiPco (High-Pressure CO conversion). Átmérők eloszlásának középértéke és szórása: $d_{mean}=1$ nm, $\sigma=0,12$.

²Az eszköz 0,1 nm-es felbontással rendelkezik.



4.1. ábra. Az SWCNT minta fotolumineszcens spektruma 730 nm hullámhosszú 110 mW teljesítményű gerjesztő fény esetén.

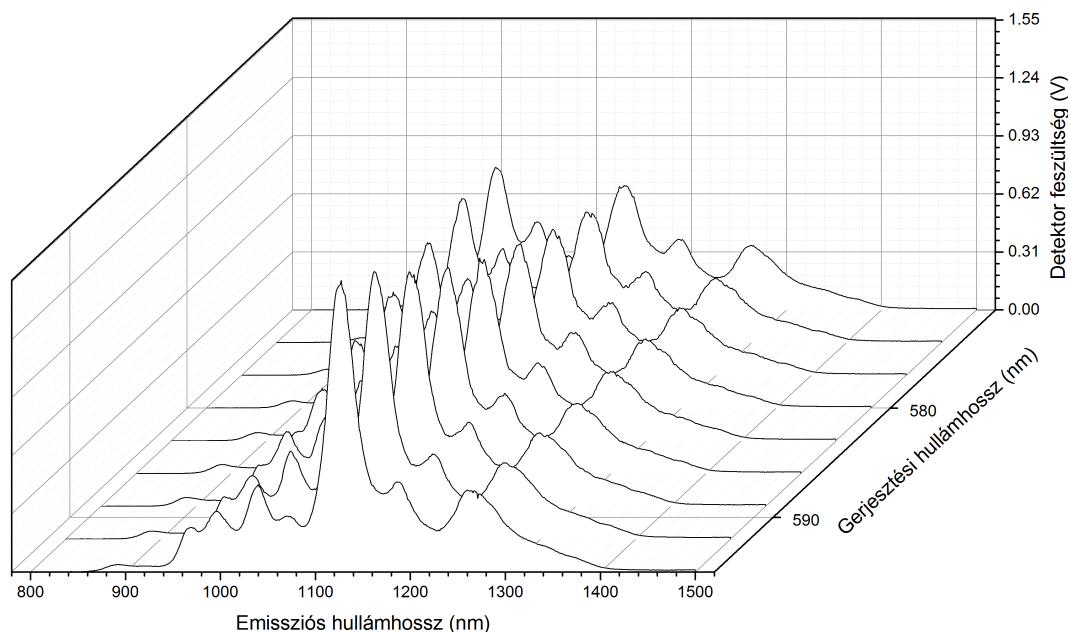
A nanocsövek egyedi emissziós spektrumán jól elkülönülő, jellegzetes csúcsokat látunk, amit a 4.1 ábra is szemléltet. Ezek a csúcsok az adott mintában lévő sokféle szén nanocső kiralítására jellemzőek.

4.1.2. PL térkép szobahőmérsékleten

A spektrumokat a gerjesztés 3 nm-enkénti változtatásával mértük, egy mikrocsovar segítségével forgatva a lézerben lévő Lyot-szűrőt és így változtatva a lézerfény hullámhosszát.

Ezzel együtt a lézerfény teljesítménye is változott, ezért a nyers adatokat elsőként normáltuk 100 mW teljesítményre, majd levontunk egy konstans alapvonalat. Ehhez egy MATLAB-ban írt kiértékelő programot (6.1 függelék) használtunk, így gyorsítva azokat a műveleteket, amiknek végrehajtása az összes spektrumon egyébként hosszadalmas lenne. Végezetül az ábrázoláshoz szintén a program használatával összefűztük az összes adatsort.

A készített PL térkép három dimenzióban ábrázolja a mért spektrumokat, az emissziós és gerjesztési hullámhosszak felelnek meg az x és y koordinátáknak, z irányban pedig a detektor feszültségét jelenítjük meg. Ennek egy térbeli ábrázolását mutatja a 4.2 ábra.



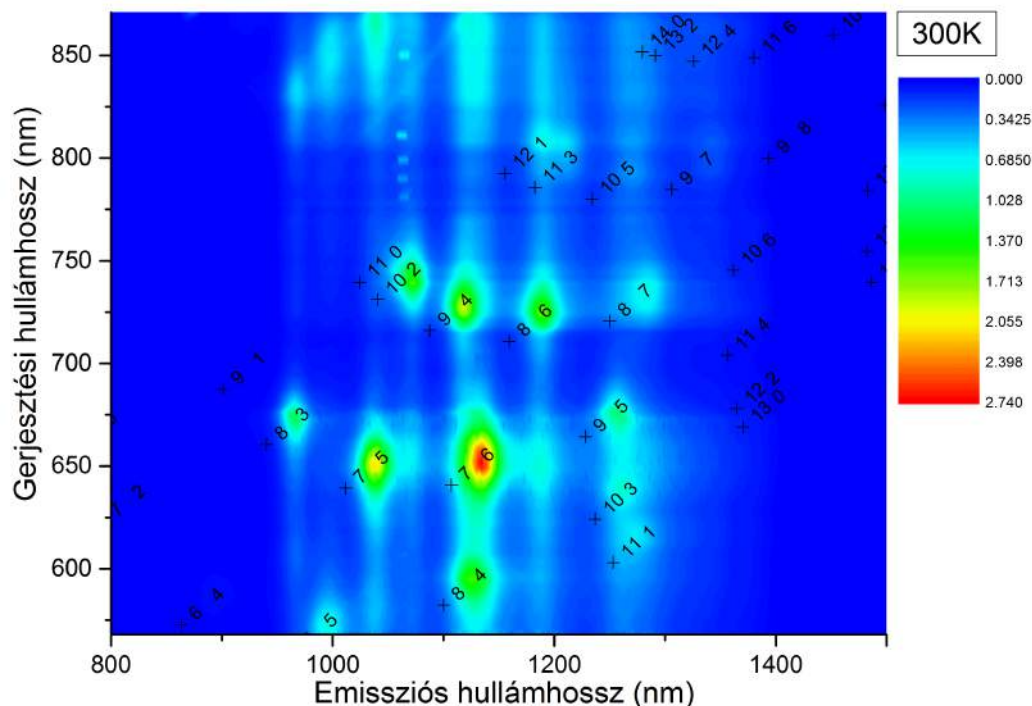
4.2. ábra. A szobahőmérsékleten mért fotolumineszcens spektrumok egy részlete.

A 4.3 ábrán látható PL térképén fel vannak tüntetve a nanocsövek kiralitásait jellemző (n, m) számpárok, amiknek helye irodalmi adatokból ismert [2]. Az ábrán jól elkülönülő csúcsokat látunk, változó jelerősséggel. Észre lehet venni azonban, hogy nem minden (n, m) párhoz tudunk hozzárendelni kiralitáscsúcsot. Ennek a hátterében több dolog is állhat.

Először is tudjuk a cikk-cakk nanocsövekről, amiknél $m = 0$, vagy azokról amik közelítenek hozzá (például a $(9, 1)$ nanocső), hogy nincs fotolumineszcens jelük. Hogy mi van ennek hátterében, jelenleg nem ismert [10]. Másrészt a mérendő minta összetételét is figyelembe kell venni. Mivel a nanocsövek átmérő szerinti eloszlása Gauss-függvénnyel közelíthető, ezért a nagyobb átmérővel rendelkező nanocsövekből eleve kevés van, illetve az általunk használt HiPco-ban egy bizonyos méret felett nincsenek jelen, ami a minta előállításának módszerére vezethető vissza.

Azokat a szén nanocsöveket, amikre a $2n + m$ egyenlet ugyanazt az értéket adja, egy családba ("*family*") soroljuk [6]. Ezek a nanocsövek hasonló optikai viselkedést mutatnak és ahogy a 4.3 ábrán is láthatjuk, az egy családba tartozó csúcsok egymáshoz közeli gerjesztési és emissziós helyen, úgynevezett ágakon ("*branch*") helyezkednek el.

750 nm feletti gerjesztéseknél a szobahőmérsékleten mért PL térképen egy függőleges egyenes mentén elhelyezkedő pontokat vehetünk észre. Ezt nagy valószínűséggel az interpoláló program hibája miatt láthatjuk, mivel a spekt-



4.3. ábra. *SWCNT* minta szobahőmérsékleten mért PL térképe a kiralitáscsúcsok feltüntetésével.

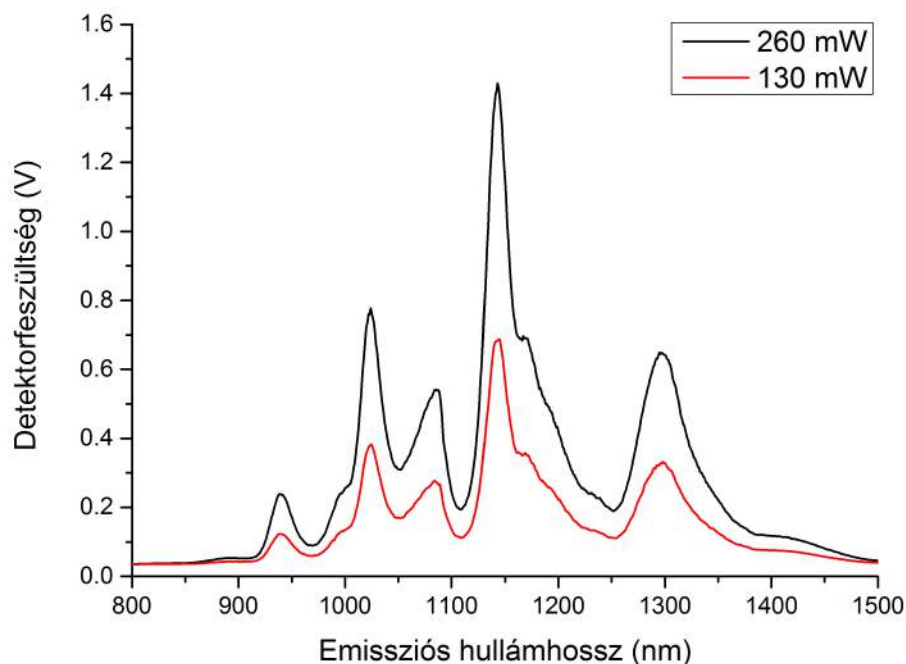
rumokat 3 nm-es ugrásokkal vettük fel, ezért a program különálló pontoknak tekinthet egy egyenes vonalat.

4.1.3. PL térkép 77 K-en

A hőmérsékletfüggés vizsgálatához 77 K-re lehűtött szén nanocső mintával is elkészítettük a PL térképet. A spektrumok felvétele szimultán történt a szobahőmérsékletű mintával, így ugyanazokat a feltételeket tudtuk biztosítani a két PL térkép elkészítéséhez.

Fontos, hogy végig ezen a hőmérsékleten maradjon a mintánk, hogy a kiralitáscsúcsok ne mozduljanak el, hamis képet adva ezzel a minta szerkezetéről. Mivel folyamatosan nagy intenzitású lézerfénynek tettük ki a szén nanocsöveket, felmerülhet a kérdés, hogy képes-e ez a fény felmelegíteni a mintánkat. Ehhez ellenőrző méréseket készítettünk, hogy biztosak lehessünk benne, nem változik a spektrum nagy teljesítményű fény esetén sem. A 4.4 ábrán ezek a spektrumok látszanak, amiket 622 nm hullámhosszú, 130 és 260 mW teljesítményű gerjesztő fény esetén vettünk fel. Látható, hogy nem történt a jelalakban változás.

Mivel a mérések során ennél kisebb teljesítményű lézerfényvel dolgozunk, biztosak lehetünk benne, hogy a lézer nem fűti fel a mintánkat.

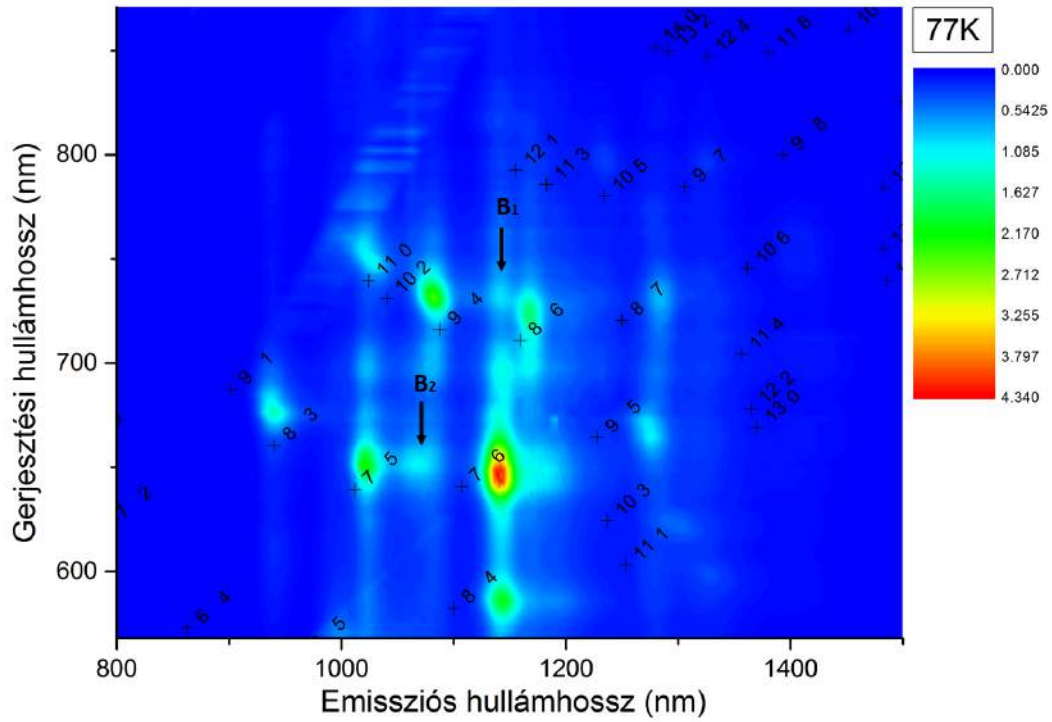


4.4. ábra. *SWCNT* minta 130 és 260 mW teljesítményű, 622 nm-es gerjesztő fénnnyel mért spektrumai. A jelalakban nincs változás.

A 77 K-en mért PL térkép a 4.5 ábrán látható, amin fel vannak tüntetve a szobahőmérsékletre tartozó kiralitáscsúcsok. Hőmérséklettől függetlenül meg kell maradnia az összes csúcsonak a PL térképen, hiszen a vizsgált minta nem változott. Különbséget csak a csúcsok helyén és intenzitásán fogunk tapasztalni, ha más-más hőmérsékletre hűtjük a nanocsöveket.

Ami elsőnek feltűnik a 77 K hőmérsékleten készült PL térképen, hogy úgy tűnik mint a csúcsok nagy része eltűnt volna, vagy legalábbis drasztikusan csökkent volna a jelük erőssége. Valójában a (7,6) kiralitású csúcs nőtt meg jelentősen a szobahőmérsékletű méréshez képest, így a kisebb csúcsok nem tűnnek ki olyan mértékben, mint az előző esetben. Ha jobban megnézzük a 4.5 képet, észrevehetjük, hogy ezt a csúcsot átszeli egy vékony egyenes. Ez a Raman-szórásból adó vonal, ami felerősíti a spektrum ezen szakaszát. A szobahőmérsékletű PL térképen is megtalálható ez a vonal, de azon a hőmérsékleten nem halad át a (7,6) kiralitású nanocső gerjesztési csúcsán. Ebből is láthatjuk, hogy a csúcsok a hőmérséklettől függően máshol helyezkednek el.

Kisebbszámú csúcsokat találunk a PL térképeken két nanocső metszetében, vagyis azokon a pontokon, amikhez az egyik nanocső gerjesztési hullámhossza és egy másik nanocső emissziós hullámhossza tartozik. A 4.5 ábrán két ilyen csúcsot is látunk B_1 -gyel és B_2 -vel megjelölve. A 4.1 táblázatban ezekhez a csúcsokhoz tartozó gerjesztési és emissziós hullámhosszak vannak



4.5. ábra. SWCNT minta 77 K-en mért PL térképe a szobahőmérsékleten mérhető kiralitáscsúcsok feltüntetésével.

összegyűjtve, illetve itt fel van tüntetve az is, hogy melyik két nanocső vett részt az adott csúcs létrejöttében.

Jelölés a térképen	(n,m)		λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)
B_1	(7, 6)	(9, 4)	733	1141
B_2	(7, 5)	(8, 1)	652	1066

4.1. táblázat

A 4.3 és a 4.5 ábrákon is láthatjuk a fononok szerepére visszavezethető, a 2.2.2 alfejezetben már tárgyalt függőleges csíkokat. Ezen kívül a 77 K-en mért PL térképen egy kis intenzitású ferde sávot találhatunk, aminek eredetét nem ismerjük. Lehetséges, hogy ez is a Raman-szórásból adódó rezonanciát jelez, azonban nem tudtuk egyértelműen egy ismert Raman-módushoz rendelni.

4.1.4. Kiralitáscsúcsok azonosítása

A szobahőmérsékleten és 77 K-en mért PL térképek vizsgálatával azonosítani tudjuk az azokon lévő kiralitáscsúcsokat. A 4.2 táblázatban a nagyobb

csúcsok adatai vannak összegyűjtve, megadva a számításokból adódó, irodalmi értéket a szobahőmérsékleten várt gerjesztési (λ_{exc}) és emissziós (λ_{em}) hullámhosszaknak.

A táblázatban a $\Delta\lambda$ a 77 K-en mért hullámhossz értékéből kivont szobahőmérsékletű adatot jelöli.

Nincs olyan csúcs, ami helyben maradt volna a hőmérsékletváltozás ellenére, legalább egy koordinátája mindegyiknek változott. A nanocsövek családja is fel van tüntetve az adatok között, amiből láthatjuk, hogy a gerjesztési és az emissziós hullámhosszak elmozdulásának iránya az egy családba tartozó nanocsöveknél mindig azonos volt.

(n,m)	család 2n+m	Irodalmi értékek		300 K		77 K		$\Delta\lambda_{exc}$ (nm)	$\Delta\lambda_{em}$ (nm)
		λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)		
(8,3)	19	660,52	940,31	673	966	676	941	3	-25
(7,5)	19	639,30	1011,88	649	1039	652	1022	3	-17
(7,6)	20	640,75	1107,13	652	1135	649	1141	-3	6
(8,4)	20	582,34	1100,01	594	1127	586	1144	-8	17
(10,2)	22	731,20	1040,66	742	1071	751	1027	9	-44
(9,4)	22	716,09	1087,47	727	1118	733	1082	6	-36
(8,6)	22	710,79	1159,24	724	1190	724	1166	0	-24
(8,7)	23	720,57	1249,90	736	1282	730	1284	-6	2
(9,5)	23	664,36	1227,97	673	1258	664	1271	-9	13

4.2. táblázat. Az SWCNT PL adatainak összehasonlítása. Az utolsó két oszlop tartalmazza a gerjesztési és emissziós hullámhosszak eltolását 300 K és 77 K között.

4.2. A két spektrométerrel készített térképek összevetése

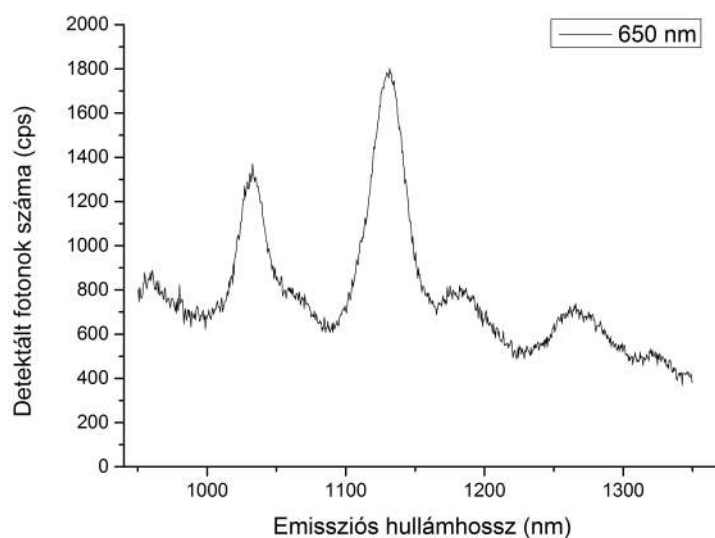
A 4.6 ábrán egy, a konvencionális spektrométerrel 650 nm-en felvett PL spektrumot láthatunk. A következő, 4.7 ábrán pedig ugyanezen a hullámhosszon, de a saját spektrométerünkkel mért spektrum található. Ezek a képek még nem normáltak a teljesítmény szerint és háttér sem került levonásra semelyik képnél sem.

Láthatjuk, hogy a két spektrumon található csúcsok relatív arányai, helye és szerkezete igen hasonló. Ez mutatja, hogy a két spektrométer valóban azonos szén nanocső kiralításokat mért.

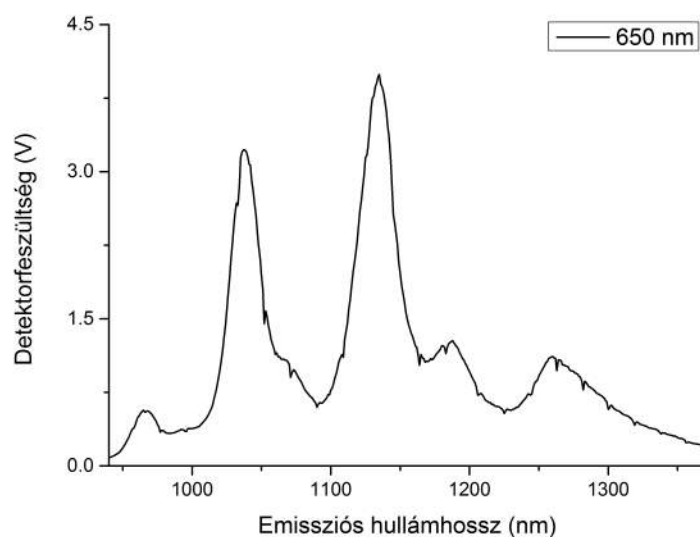
Tovább vizsgálva az ábrákat feltűnik, hogy a Bécsben mért PL spektrumon sokkal rosszabb a jel/zaj arány. A spektrumokból meg tudjuk határozni a pontos adatokat, amire a konvencionális spektrométer esetén 20, míg Budapesten mérve a 650 nm gerjesztési PL spektrumot 1000 értéket kapunk. Tehát

a saját fejlesztésű spektrométer 50-szer jobb jel/zaj arányt tud biztosítani. Ez az érték nagyságrendileg megegyezik a korábban számolt aránnyal.

Ezen kívül összehasonlítva a Budapesten mért jellel, a 4.6 ábrán nagy háttérrel tapasztalunk, ami ráakódik a spektrumra. A 4.7 ábrán bemutatott spektrumon tapasztalt háttér elenyésző.

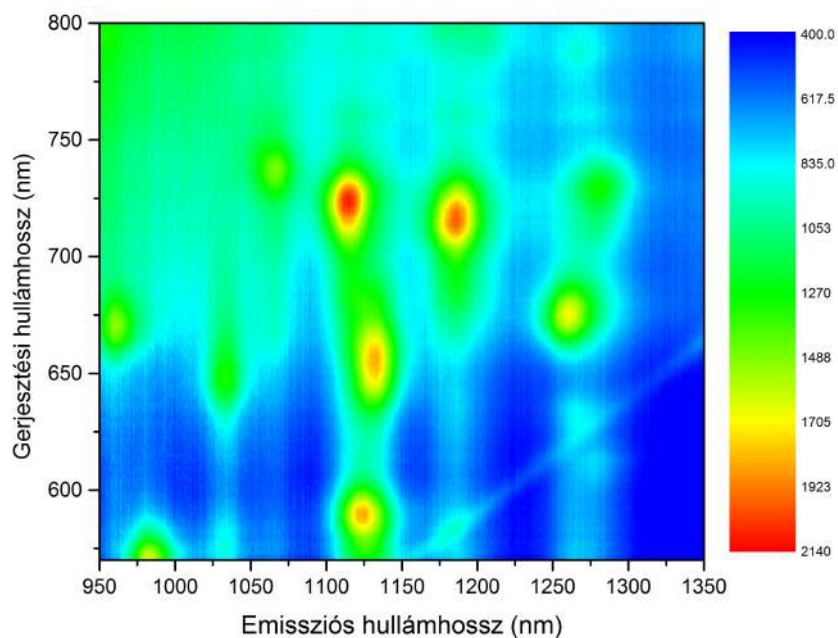


4.6. ábra. A Bécsi Egyetem konvencionális spektrométerével mért PL spektrum.

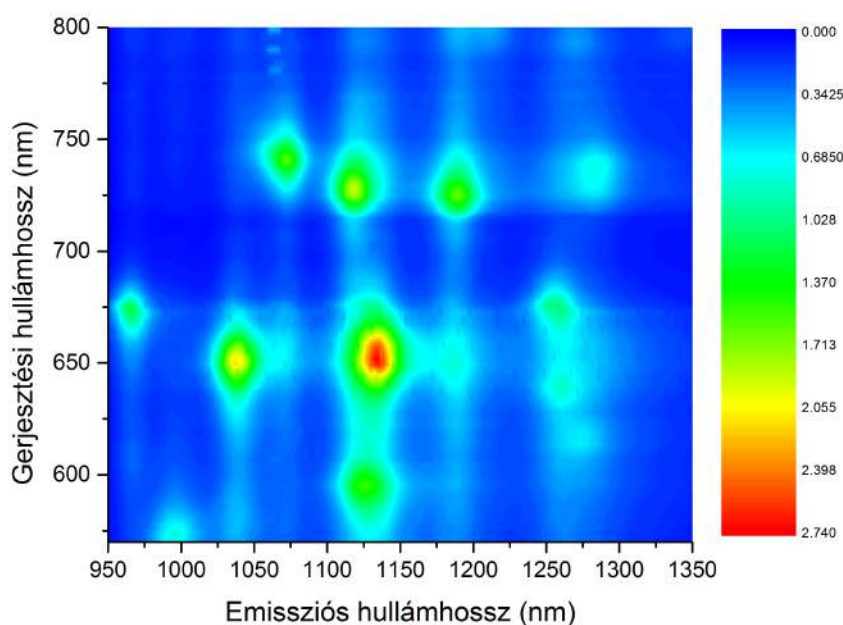


4.7. ábra. A saját fejlesztésű spektrométerrel mért PL spektrum.

Mindkét elrendezéssel készítettünk PL térképet is, amik a 4.8 és 4.9 ábrán találhatóak. Itt már normált adatokkal dolgoztunk és az alapvonal is levonásra került.



4.8. ábra. A Bécsi Egyetem konvencionális spektrométerével mért PL térkép.



4.9. ábra. A saját fejlesztésű spektrométerrel mért lézeres PL térkép.

A rosszabb jel/zaj arány a konvencionális esetben a 4.8 ábrán látható elmosódottságot eredményezi. A nagy háttérrel nehezebb kezelni, így a PL térkép

bizonyos részein nem könnyű megvizsgálni minden részletet, nagyobb háttér levonása esetén viszont már eltűnnek számunkra fontos jelek.

Ezen az ábrán is megtalálhatunk minden kiralitás csúcsot, amit a 4.9 ábrán is, de kétségkívül ez utóbbi képen jobban elkülönülnek a számunkra releváns részletek.

Fontos különbség, hogy a Bécsben mért PL térképen láthatunk egy plusz vonalat, aminek minden pontjának emissziós hullámhossza a gerjesztési hullámhossz kétszeresével változik. Ebből tudhatjuk, hogy ez a spektrográfba bejutó lézerfény másodharmonikusa. Ugyanezen a képen 700 nm feletti gerjesztéseknél egy elmosódott, viszonylag nagy jelet tapasztalunk. Ez a Rayleigh-szórásból adódik.

Mind a lézerfény, mind a Rayleigh-fotonok bejutása a spektrográfba a rosszabb minőségű szűrő miatt lehetséges.

5. fejezet

Összefoglalás

A dolgozatban áttekintettük a szén nanocsövek optikai tulajdonságainak legfontosabb ismereteit, a nanocsöveken mérhető fotolumineszcencia okait és fizikai tulajdonságait.

Karakterizáltuk a saját fejlesztésű spektrométerünket, amit összevetettünk a Bécsi Egyetem található berendezéssel, egy kereskedelembe kapható, feketetest sugárázóval működő spektrométerrel. Megállapítottuk, hogy a saját fejlesztésű berendezés jobb jel/zaj arány mellett működik, bár kezelése időigényesebb.

Fotolumineszcencia méréseket végeztünk 77 K-en és szobahőmérsékleten. A méréseink során azonosítottuk a szén nanocsövek kiralitáscsúcsait 77 K-en a szobahőmérsékletű adatok összevetésével. Összefüggéseket állapítottunk meg a hőmérsékletfüggő eltolódásokra a hullámhosszak tekintetében.

Automatizáltuk a mért adatok kiértékelését, ezzel jelentősen meggyorsítva ezt a folyamatot.

Az eredmények jó kiindulási alapot szolgáltatnak a jövőbeli ODMR méréseinkhez.

6. fejezet

Függelék

6.1. Méréskiértékelő program

A mérés automatizált kiértékeléséhez használt MATLAB-ban írt program.

Elsőként megnyit egy txt dokumentumot, amiben a beolvasandó adatok nevei találhatóak. A felsorolt neveken egy ciklus segítségével fut végig.

```
id =fopen('filename.txt');  
i=0;  
  
while feof(id) == 0  
    i = i+1;  
    FileName = fscanf(id,'%s',1);
```

A dokumentum nevében fel van tüntetve a lézerfény teljesítménye és a gerjesztési hullámhossz, amit itt kiolvas a program.

```
p = regexp(FileName, '\ d{1,3}m[wW]', 'match');  
p=p {1};  
p=str2num(p(1:end-2));  
  
w = regexp(FileName, '\ d{1,3}nm', 'match');  
w=w{1};  
w=str2num(w(1:end-2));
```

A gerjesztési hullámhosszakat egy oszlopvektorban soroljuk fel. Ebből meghatározzuk a gerjesztési energiákat.

```
WaveLength(i,1)=w;  
ExcEnergy(i)=1240.5/WaveLength(i);
```

```
Temp = importdata([FileName,'.txt']);
```

Az adatok beolvasása után, azok teljesítmény szerinti normálása, majd mátrixba rendezése következik. Itt lehet még beállítani, hogy melyik hullámhossznál akarunk korrekciót (lambda) és hogy mennyit (k).

```
lambda=600;
k=1;
if w=lambda
    Intensity(:,i)=(100/p)*Temp(:,2)*k;
else
    Intensity(:,i)=(100/p)*Temp(:,2);
end;
end;
```

```
fclose(id);
```

```
[s,o]=size(Intensity);
```

```
for i=1:s
    EmEnergy(i,1)=1240.5/Temp(i,1);
end;
```

Alapvonal levonása.

```
for i=1:o
    alap=0;
    for k=650:700
        alap=alap+Intensity(k,i);
    end;
    alap=alap/51;
    for j=1:s
        Intensity(j,i)=Intensity(j,i)-alap;
    end;
end;
```

Map_xyz: Felfűzve az adatok a térképhez. Első oszlopba az emittált hullámhosszak, a másodikba a gerjesztési hullámhosszak, a harmadikba pedig a normált, alapvonal nélküli mért adatok kerülnek.

```
n=1;
for i=1:o
    m=n+(s-1);
    Map_xyz(n:m,2)=WaveLength(i);
```

```

Map_xyz(n:m,1)=Temp(:,1);
Map_xyz(n:m,3)=Intensity(:,i)*1;
n=n+s;
end;

```

Map_exc: Úgy rendezzük a mátrixot, hogy az azonos gerjesztési hullámhosszhoz tartozó adatok vannak egy oszlopban.

Map_em: Előző transzponáltja, itt azonos sorban vannak.

```

for i=1:o
    Map_exc(:,i)=Intensity(:,i);
end

```

```

Map_em=Map_exc';

```

Kiválaszthatjuk úgy az adatokat, hogy csak minden j-ediket olvassuk be.

```

j=6;
m=floor(s/j);

k=1;
for i=1:m
    Map_exc2(i,:)=Map_exc(k,:);
    k=k+6;
end;

[x,y]=size(Map_xyz);
x=floor(x/6);
k=1;
for i=1:x
    Map_xyz2(i,:)=Map_xyz(k,:);
    k=k+6;
end;

```

Felfűzhetjük úgy is az adatokat a térképhez, hogy elsőként a gerjesztési és emittált hullámhosszakból kiszámoljuk a hozzájuk tartozó energiát.

```

n=1;
for i=1:o
    m=n+(s-1);
    Map_xyz_eV(n:m,2)=ExcEnergy(i);
    Map_xyz_eV(n:m,1)=EmEnergy(:,1);
    Map_xyz_eV(n:m,3)=Intensity(:,i);
    n=n+s;
end;

```

```
end;
```

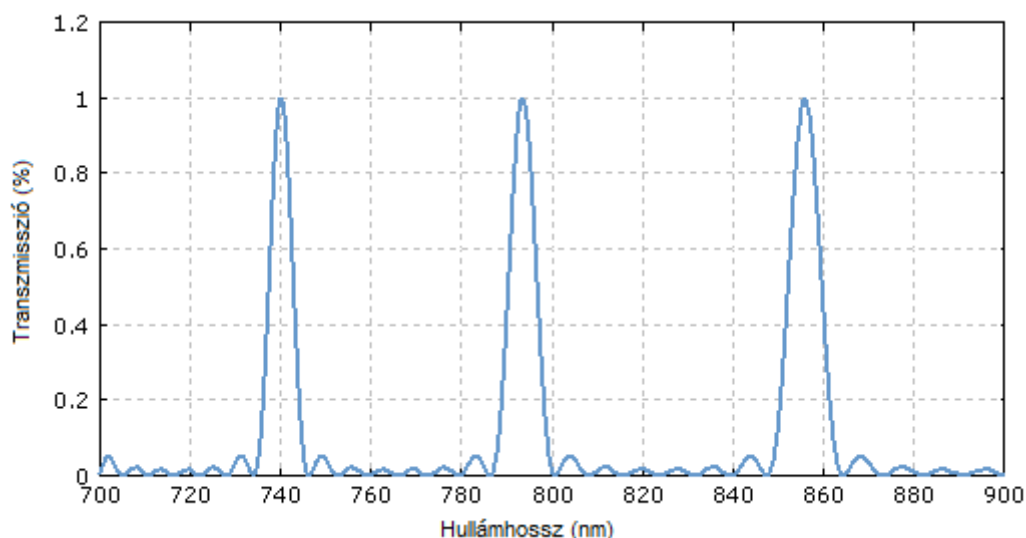
Ebben az esetben is megtehetjük azt, hogy csak minden j -edik adatot veszünk.

```
[x,y]=size(Map_xyz_eV);  
j=6;  
x=floor(x/j);  
k=1;  
for i=1:x  
    Map_xyz2_eV(i,:)=Map_xyz_eV(k,:);  
    k=k+6;  
end;
```

6.2. Lyot-szűrő működése

A hangolható lézereink fontos része a rezonátorban elhelyezkedő Lyot-szűrő¹. Ez az optikai elem gondoskodik arról, hogy a lézer megfelelő hullámhosszát kiválaszthassuk.

Az optikai szűrők hullámhosszfüggő transzmisszióval rendelkeznek. A Lyot-szűrő egy sáváteresztő eszköz, vagyis egy keskeny sávot enged át a hullámhossztartományból, aminek megvalósításához a **kettőstörés** jelenségét használja fel.



6.1. ábra. Három kvarc lemezt tartalmazó Lyot-szűrő transzmissziója a hullámhossz függvényében. A lemezek vastagsága 5, 2,5 és 1,25 mm.[21]

Kettőstörőnek akkor nevezünk egy anyagot, ha a rajta áthaladó fény két, egymásra merőleges polarizációjú sugarára nem azonos a törésmutató. Matematikailag azt mondhatjuk, hogy az anyag egy törésmutató tenzorral rendelkezik, tehát a rajta áthaladó fényre vonatkozó törésmutatót a tenzor főtengelei által bezárt szög és a bejövő fény polarizációja adja meg.

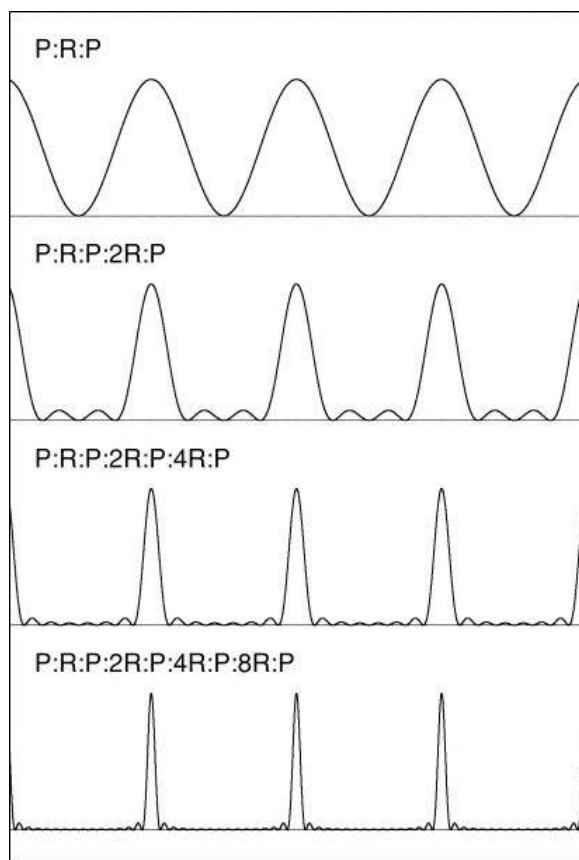
Merőleges beesés esetén a kettőstörő kristályba belépő fényt felbonthatjuk az anyag optikai tengelye által definiált irány alapján két merőleges polarizációs irányra (egyik nagysága akár nulla is lehet), melyek különböző sebességgel terjednek az anyagban. A szűrőből kilépő nyalábban ennek a két sugárnak az interferenciáját figyeljük meg. A kristály elhagyásakor δ fáziskülönbség lesz közöttük, ami függ a sebességeiktől, a kristály hosszától és a fény λ hullámhosszától.

Ha erősítést szeretnénk elérni, akkor a fáziskülönbségnek 2π egész számú többszörösének kell lennie. Így mindig meghatározhatunk egy adott λ_{max} értéket, amire az interferált sugaraknak maximális intenzitása lesz. Mivel a

¹Nevét feltalálójáról, *Bernard Lyot* francia csillagásztól kapta.

fáziskülönbség függ a kristály d vastagságától, ezért - itt nem részletezett számítások után - összefüggést tudunk felírni a λ_{max} -ok közötti távolságok és d között, vagyis azt, hogy feleakkora d esetén kétszeresére nő a λ_{max} -ok távolsága [18].

A Lyot-szűrőben több ilyen kettőtörő kristály is található egymás után olyan elrendezésben, hogy egy adott lemez vastagsága mindig fele az őt megelőzőnek, közöttük pedig polarizátorok helyezkednek el, amiknek optikai tengelyük 45° -ot zár be az eggyel korábbi polarizátoréval [18]. A Lyot-féle összeállítás, vagyis a különböző vastagságú kristályok összességével, kis kiszélesedésű, élesebb csúcsokat tudunk létrehozni, amit a 6.2 ábra is szemléltet.



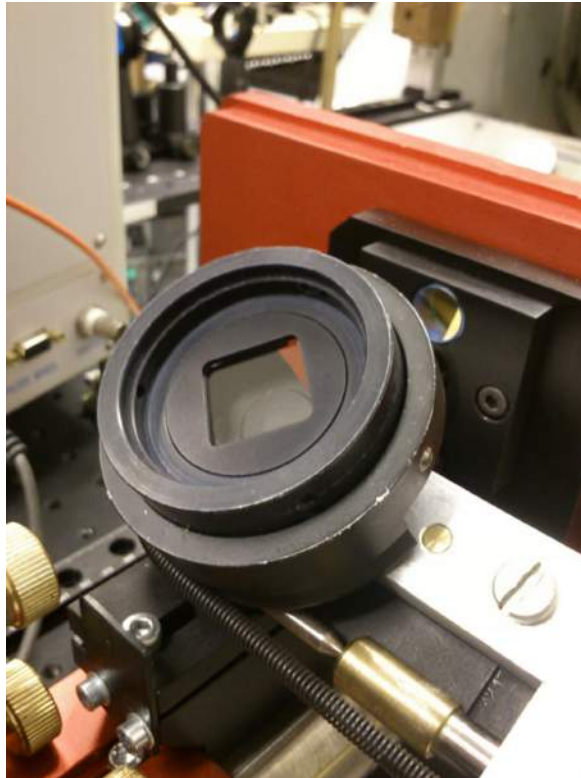
6.2. ábra. Különböző vastagságú Lyot-szűrők transzmissziója a hullámhossz függvényében. Az ábrán fel vannak tüntetve, hogy milyen elemek alkotják a szűrőt, P jelöli a polarizátorokat, R pedig a kettőtörő anyagot. R egységnyi vastagságnak felel meg, itt ennek többszöröse is megjelennek. [15]

A lézereink rezonátorában lévő aktív közeg a lézer sugarához képest Brewster-szögben helyezkedik el, ezért polarizált fényt kelt. A Lyot-szűrő a polarizáltságot tovább erősíti, mivel ezt az elemet is Brewster-szögben helyezzük el a lézer sugarához képest, így az s-polarizált² fény kiszóródik, nem lép

²Az elektromos térerősségvektor a felület normálisvektora és a beeső fény haladási iránya által kifeszített síkra (beesési sík) merőleges.

be a kristályba. Ezek alapján a polarizátorokra lézerek hangolásánál nincs szükség, így az általunk használt szűrőben is hiányoznak ezek az elemek.

A hullámhossz változtatását a szűrő forgatásával érhetjük el, amivel a belépő fény polarizációjának irányát változtatjuk a szűrő kristálytani irányaihoz képest.



6.3. ábra. A *Lyot*-szűrő

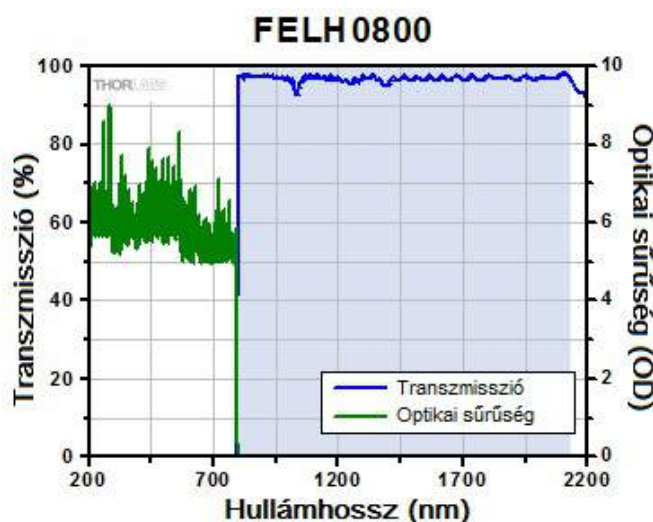
6.3. Az interferenciaszűrő

A méréshez egy felüáteresztő interferenciaszűrőt használtunk, ami egy bizonyos hullámhossz alatt a beérkező fény erősségét jelentősen lecsökkenti, mivel transzmissziója ezen a tartományon közelít a nullához.

A szűrők áteresztő képességét a releváns tartományon az **optikai sűrűség**-gel ("optical density") érdemes jellemezni. Ez definíció szerint a következő:

$$OD = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.1)$$

Ahol T a transzmissziót jelenti. Például egy OD6-os elnyomás egy adott hullámhossz tartományon azt jelenti, hogy a beérkező jelet a szűrő 6 nagyságrenddel csökkenti. Ezt közelíthetjük úgy, hogy teljesen kiszűri.

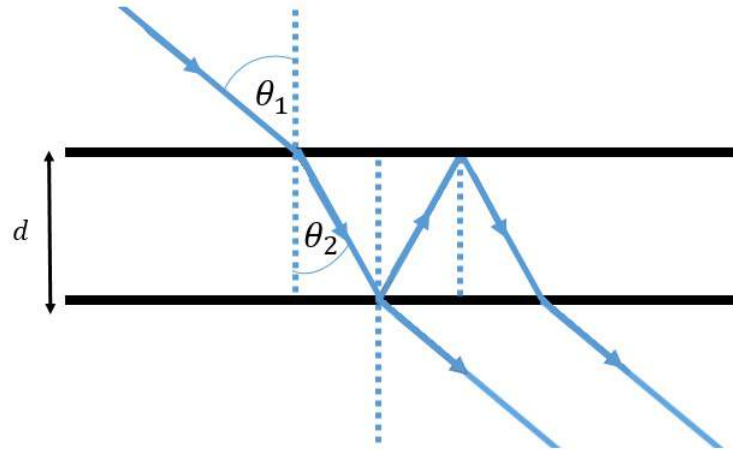


6.4. ábra. "Thorlabs FELH0800", hullámhosszban felüáteresztő interferenciaszűrő transzmissziója és optikai sűrűsége. [29]

A interferenciaszűrők megértéséhez tekintsünk egy n törésmutatójú, d vastagságú dielektrikumot, amibe Θ_1 beesési szöggel lép be a fénysugár (6.5 ábra). A fény egy része visszaverődik a felületről az adott anyag transzmissziójától és törésmutatójától függően, de bizonyos komponense belép az anyagba és törést szenved. Elérve a dielektrikum határát a megtört fénysugár szintén visszaverődik, de meg is törik, kilépve a dielektrikumból.

Törések és visszaverődések sokasága zajlik le, aminek eredményeképp interferenciát tapasztalunk. Ahhoz, hogy erősítés jöjjön létre azt kell elérni, hogy az interferáló sugarak fázisainak különbsége 2π egész számú többszöröse legyen. Geometriai megfontolásokból a fáziskülönbségre az alábbi egyenletet írhatjuk fel:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta_{op} = \frac{2\pi}{\lambda} (n \cdot 2d \cdot \cos \Theta_1) \quad (6.2)$$



6.5. ábra. *Interferencia jelensége egy d vastagságú, n törésmutatójú dielektrikumban.*

Itt Δ_{op} az optikai úthossz különbségét jelöli.

Merőleges beesés esetén tovább egyszerűsödik az egyenlet, amit átrendezve, az erősítés feltételét a következő módon adhatjuk meg:

$$2\pi \cdot m = \frac{4\pi \cdot n \cdot d}{\lambda} \quad m \in \mathbb{Z}$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot n} \cdot m \quad m \in \mathbb{Z} \quad (6.3)$$

A **Fabry-Pérot interferométer** ezen az elven működik. Ez az eszköz két egymással párhuzamos, kis áteresztő képességgel rendelkező felületből áll. A rajta áthaladó fény a két elem között lévő utat többször bejárja, azok transzmissziós tulajdonságai miatt. Ebben az elrendezésben $m \cdot \lambda / (2n)$ távolságra találhatók egymástól a felületek, ahol m egész szám, λ annak a fénynek a hullámhossza, amit az interferométerrel erősíteni szeretnénk, n pedig a közeg törésmutatója.

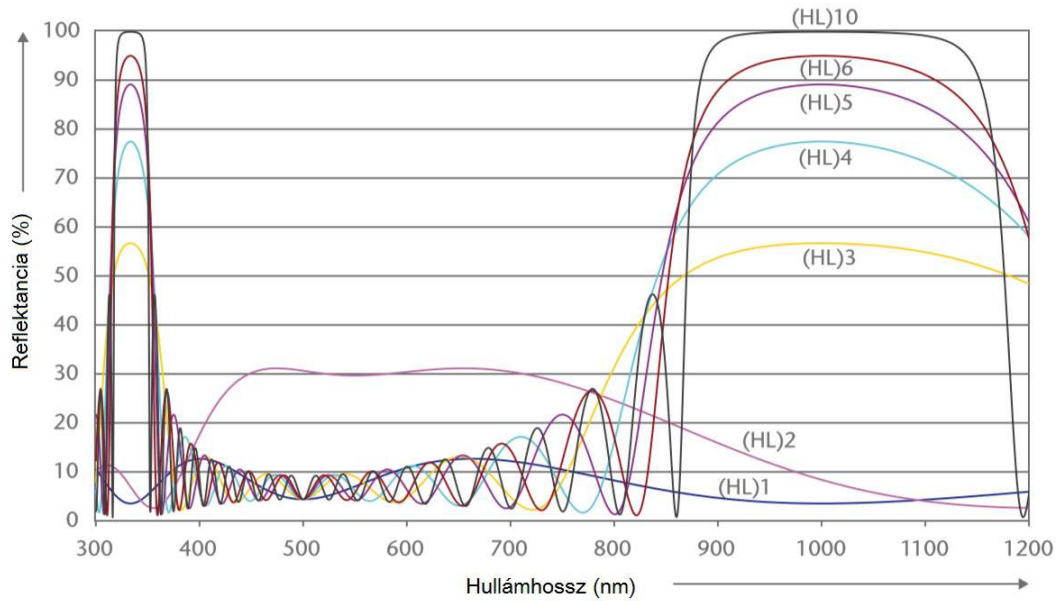
Ha a fáziskülönbséget módosítjuk, hogy $2\pi \cdot m + \pi$ legyen, akkor az interferencia során kioltást kapunk. Így a 6.3 egyenlet módosul.

$$d = \frac{\lambda}{4 \cdot n} \cdot (2 \cdot m + 1) \quad m \in \mathbb{Z} \quad (6.4)$$

A fentiek alapján **antireflexiós réteget** kapunk ha $\lambda / (4n)$ vastagságú dielektrikumot veszünk. Itt λ annak a fénynek a hullámhossza, amit az antireflexiós réteggel gyengíteni szeretnénk.

Az interferenciaszűrők kialakításához vékony, eltérő törésmutatójú dielektrikus rétegeket helyeznek egymás mellé, amiknek vastagsága, törésmutatója és sorrendje attól függ, hogy milyen szűrőként szeretnénk használni.

Sáváteresztő interferenciaszűrőt kapunk a Fabry-Pérot elrendezéssel. Itt a dielektrikumot egy-egy fémtükör közé helyezik.



6.6. ábra. Több interferenciaszűrő reflektanciája ábrázolva a hullámhossz függvényében. Különbség közöttük a dielektrikumok számában van, amit az ábra jelöl az adott interferenciaszűrőhöz tartozó függvényen. Például a (HL)3 sárgával jelölt görbe 3 darab HL rendszert tartalmaz. ($\lambda = 1000 \text{ nm}$) [27]

Az **alul-** és **felüláteresztő interferenciaszűrők** készítésénél több $\lambda/4$ antireflexiós réteget helyeznek egymás mellé. Felváltva kerülnek a egymásra a magas (H, "high") és alacsony (L, "low") reflektanciával rendelkező anyagok, amik így egy HL blokkot alkotnak. Ezeket az elemeket üveg fogja közre, amire hordozóanyag kerül, erre gözölik rá a dielektrikumokat. A 6.6 ábrán a reflektancia hullámhossz függését mutatja be, különböző számú elemekből felépülő interferenciaszűrő esetén. Az ábrán a $\lambda/4$ vastagságú antireflexiós elemek $\lambda = 1000 \text{ nm}$ hullámhosszra lettek számolva.

Ezáltal egy nagyobb hullámhossz tartományon (akár több 100 nm) csökkentik jelentősen a transzmissziót, ezért tekinthetjük őket alul- vagy felüláteresztőnek.

Ezzel az elrendezéssel is készíthetünk sávszűrőt, de ebben az esetben egy $\lambda/2$ vastagságú dielektrikumot kell helyezni a HL elemek mellé.

Irodalomjegyzék

- [1] Sumio Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon* Nature, 354:56–58, 1991.
- [2] Sergei M. Bachilo, Michael S. Strano, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, Richard E. Smalley, and R. Bruce Weisman *Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes* Science 20 December 2002: 298 (5602), 2361-2366. Published online 29. November 2002.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2001.
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [5] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tom-
anek, J. E. Fischer, R. E. Smalley *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*. Science, 273:483-487, 1996.
- [6] Ge. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Grüneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus *Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters* Applied Physics Letters 85, 5703, 2004.
- [7] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, and J.-P. Salvetat. *Understanding Carbon Nanotubes: From Basics To Applications* volume 677 of Lecture Notes in Physics. Springer, 2006.
- [8] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama. *New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules*. Physical Review Letters, 68:1579.1581, 1992.
- [9] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba. *Optical properties of single-wall carbon nanotubes*. Synthetic Met., 103:2555–2558, 1999.

- [10] Stephanie Reich, Christian Thomsen, and John Robertson. *Exciton Resonances Quench the Photoluminescence of Zigzag Carbon Nanotubes* Physical Review Letters 95, 077402, 12. August 2005.
- [11] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E. Brus, Tony F. Heinz *The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons* Science, Vol. 308 no. 5723 pp. 838-841, 6. May 2005.
- [12] Michael J. O'Connell, Sergei M. Bachilo, Chad B. Huffman, Valerie C. Moore, Michael S. Strano, Erik H. Haroz, Kristy L. Rialon, Peter J. Boul, William H. Noon, Carter Kittrell, Jianpeng Ma, Robert H. Hauge, R. Bruce Weisman, Richard E. Smalley. *Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science, Vol. 297 no. 5581 pp. 593-596, 26. July 2002.
- [13] Juan Yang , Nuoya Yang , Daqi Zhang , Xiao Wang , Yilun Li , and Yan Li. *Photoluminescence from Exciton Energy Transfer of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles Dispersed in Ionic Liquids* J. Phys. Chem. C, 116 (41), pp 22028–22035, 2012.
- [14] S. G. Chou, F. Plentz, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. A. Pimenta, Ge. G. Samsonidze, A. P. Santos, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Phonon-Assisted Excitonic Recombination Channels Observed in DNA-Wrapped Carbon Nanotubes Using Photoluminescence Spectroscopy* Physical Review Letters 94, 127402, 1. April 2005.
- [15] J. Bland-Hawthorn, W. van Breugel, P. R. Gillingham, I. K. Baldry, D. H. Jones *A Tunable Lyot Filter at Prime Focus: a Method for Tracing Supercluster Scales at $z \sim 1$* The Astrophysical Journal, 563:611-628, 20. December 2001.
- [16] Damjanovich S., Fidy J., Szöllősi J. *Orvosi biofizika* Medicina Könyvkiadó Zrt. Budapest, 2007.
- [17] Szirmai Péter *Elektronspin-rezonancia alkáli atommal dópolt szén nanocsöveken, BSc Szakdolgozat* Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2011.
- [18] Major Balázs *Fler vizsgálata a H-alfa vonalban, Diplomamunka* Eötvös Loránd Tudományegyetem, 2002.
- [19] Sólyom Jenő *A modern szilárdtestfizika alapjai II* ELTE Eötvös Kiadó Budapest, 2003.
- [20] <http://www.univie.ac.at/spectroscopy/fks/forschung/ergebnisse/nanotubes.htm>

-
- [21] http://www.rp-photonics.com/lyot_filters.html
 - [22] <http://www.rp-photonics.com/brightness.html>
 - [23] http://www.rp-photonics.com/power_spectral_density.html
 - [24] <http://www.photobiology.info/Visser-Rolinski.html>
 - [25] http://en.wikipedia.org/wiki/Transimpedance_amplifier
 - [26] <http://www.horiba.com/us/en/scientific/products/fluorescence-spectroscopy/steady-state/fluorolog/fluorolog-r-our-modular-spectrofluorometer-522/>
 - [27] http://www.schott.com/advanced_optics/english/download/schott_interference_filters_descript_2013_eng.pdf
 - [28] <http://www.chemicool.com/definition/monochromators.html>
 - [29] http://www.thorlabs.de/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=6082