

OTKA T 49182

Szálszerű nanoszerkezetek vizsgálata mikroszkópos és diffrakciós
módszerekkel

Témavezető: Horváth Zsolt Endre
MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet

Zárójelentés

Budapest, 2008 június

1. Bevezetés

Munkánk során fő vonalaiban az eredeti munkatervhez tartottuk magunkat. A tervezett kutatási irányok mindegyikében sikerült a szükséges infrastruktúrát megteremteni és a kezdeti kísérleteket elvégezni. Bizonyos esetekben kiderült, hogy a témát nem érdemes vagy nem lehetséges a munkaterv szerint folytatni. Az $Al_{1-x}In_xN$ nanoszálak témája pedig technikai nehézségek miatt lassabban haladt a tervezettnél. Emiatt más, tervezett vagy nem tervezett témakörök vizsgálatára helyeztünk nagyobb hangsúlyt. Így a CVD-s növesztés témakörén belül szép eredményeket hoztak az előre nem tervezett, adalékok beépítésére irányuló vizsgálatok, valamint az egyfalú szén nanocsövek növesztésének témája alkoholokból porlasztásos pirolízissel. Teljesen új, előre nem tervezett téma volt a szén nanocsövek és más nanoszerkezetek gázérzékelési tulajdonságainak vizsgálata. A későbbiekben mindezekre részletesen kitérünk.

Az eredményekből egyelőre hét folyóiratcikk és egy konferenciaproceedingsben publikált írás született, valamint hat ezektől független konferenciaelőadás. További két cikket beküldtünk, illetve ezeken felül még három cikk megírását tervezzük. Éppen ezért kérjük a projekt minősítésének módosítását két év múlva.

A költségterv összességében nagyjából az eredeti terv szerint alakult, ha az évek szerinti bontást nézve voltak is ingadozások. Az eszközök beszerzése sem a tervek szerint alakult részleteiben, ugyanis a tervezett, kemencéből, gázrendszerből, vezérlésből és egyéb kisebb alkatrészekből álló, CVD növesztésre alkalmas berendezést készen nem tudtuk megvenni az előre tervezett összegért, helyette részekből építettük össze, nagyobb élőköltségű munkával, de jelentősen kisebb végösszegért. A berendezés fő egységét jelentő csökemencét már a 2007-es évben szereztük be, ugyanis addig egy régi kemencével dolgoztunk, de az akkor tönkrement. A megmaradt beruházási összeg nagy részét az OTKA Bizottság előzetes engedélyével egy jó minőségű optikai mikroszkóp beszerzésére fordítottuk. A projekt 3 hónapos hosszabbítását is ennek a beszerzésnek a lebonyolíthatósága érdekében kértük. Kisebb összegeket egy másik projektből származó finanszírozás mellett saját részként használtunk fel különböző eszközbeszerzésekhez, de hasonló összeget ebből a másik projektből az említett optikai mikroszkóp beszerzésére fordítottunk.

2. CVD módszerekkel növesztett szén nanocsövek és más nanoszálak

a. Bevezetés

A téma keretében egyrészt más kutatócsoportok által a hagyományos CVD eljárással, hordozós katalizátorra növesztett porszerű mintákat vizsgáltuk, másrészt mi is végeztünk növesztési kísérleteket olyan eljárásokkal, ahol a katalizátor valamilyen metallocén prekursorból folyamatosan keletkezik a reakcióterben. A növesztési kísérletek a saját, a projekt keretén belül kiépített berendezésen kívül még két helyszínen folytak. Kezdetben csak kolozsvári kollégáink berendezésével készült mintákat vizsgáltunk, de később a terveknek megfelelően, valamelyes csúszással elkészült a saját, kályhából, gázkeverő- és bevezető rendszerből, utóégetőből, illetve vezérlésből álló berendezésünk is. Emellett oxfordi kollégákkal is együttműködtünk egy kísérlet során. A Kolozsváron alkalmazott eljárás, az ún. porlasztásos pirolízis, amelynél folyékony szénhidrogéneket használnak szénforrás gyanánt, ebben ferrocént vagy más metallocéneket oldanak fel és az oldatot megfelelő hőmérsékletű kemencébe porlasztják semleges vivőgáz segítségével. A ferrocénmolekulák elbomlásával a gáztérben kis vasszemcsék képződnek, ezek katalizálják a magas hőmérsékleten elbomló szénforrás bomlástermékeiből a szén nanocsövek növekedését. Saját berendezésünkben kezdetben argon-acetilén gázkeveréket és katalizátor prekuzorként a kemencében megolvadó és elpárolgó szilárd ferrocént használtunk. Később mi is áttértünk folyékony oldat porlasztására, mivel a ferrocén bejuttatását a fentebb leírt módszerrel nem sikerült megfelelően kontrollálni.

A terveknek megfelelően összehasonlító röntgendiffrakciós és mikroszkópos vizsgálatokat végeztünk különböző, hordozós katalizátoros CVD módszerrel növesztett szén nanocső mintákon. A mintákból az előállítás után savas kezeléssel kioldották a katalizátort és annak hordozóját. Az ezt követő öblítés, szűrés után ezek a minták porszerűek, szemben a saját növesztésű mintákkal, melyek egy hordozón, réteggént jelennek meg. Azt tapasztaltuk, hogy a porszerű mintákban visszamaradó kristályos szennyezők a katalizátorból származó vas, kobalt és ezek karbidjai csak szénnel burkolt szemcsékként vannak jelen, alapvetően kétféle formában: az egyik, a grafitos szénnel burkolt, a nanocsövek külső átmérőjével összemérhető vagy annál nagyobb átmérőjű gömbszerű szemcsék, a másik a nanocsövek belső csatornáját kitöltő és emiatt erősen megnyúlt, szálszerű szemcsék. A röntgendiffrakciós spektrumban főként az első kategóriába eső, relatíve nagyobb átmérőjű szemcsékről érkező jel dominál, mivel a szén nanocsövek főleg a minta síkjában fekszenek, a belsejükben található szálak erre merőleges mérete pedig jóval kisebb, néhány vagy néhányszor tíz nanométer. Ezért a nanocsövek belsejében található, szálszerű szemcsék mennyisége a mintában csak röntgendiffrakciós vizsgálatokkal nehezen jellemezhető.

Az általunk növesztett nanocsövekkel kapcsolatban egyrészt kísérleteket végeztünk többféle folyékony szénhidrogén szénforrással és többféle metallocénnel és többféle szempont szerint (mennyiség, nanocsövek minősége, réteg rendezettsége) optimalizáltuk növesztési paramétereket. Az eredeti terveknek megfelelően sikerült viszonylag rendezetten a felületre merőlegesen növvő szén nanocsövekből álló rétegeket előállítani, de a réteget alkotó csövek optimális esetben is nagyon hullámosak lettek. Emiatt a bennük található fém- illetve fémkarbid szálak orientációját a mintában nem sikerült egy viszonylag gyenge érték fölé növelni. Sikeresebbek voltunk a rendezetlenség

mértékének növelésében, ebből a célból nitrogént és ként juttattunk a reakcióterbe. Nitrogénforrásként egyrészt piridint alkalmaztunk, melyet a benzol szénforrásba keverve porlasztottunk a reakcióterbe. Egy másik, oxfordi kollégákkal közös kísérletben benzilamin volt a szén- és nitrogénforrás is, ebben oldottunk ferrocént. Ként elemi formában kevertünk a szilárd ferrocénhez az acetilén szénforrásos kísérletekben. Különböző alkoholok és bennük oldott ferrocén alkalmazásával egyfalu szén nanocsöveket is sikerült növesztenünk.

Saját növesztőberendezésünk segítségével kísérleteket folytattunk Si nanoszálak növesztésére a munkatervnek megfelelően, irodalmi (S.Botti et al.: Chem. Phys. Lett. 371 394–400 (2003)) példa alapján. Az említett kísérletet némileg egyszerűsítve, vákuumrendszer nélkül sikerült nanoszálakat növesztenünk Si hordozóra a mi esetünkben szuszpenzióból felvitt szén (korom) nanoszemcsék hőkezelésével 1100 °C-on, esetünkben nem vákuumban, hanem áramló Ar gáz légkörben. A keletkezett nanoszálak átmérője a 10 – 100 nm-es tartományba esett, hosszuk elérte a 20 – 30 μm-t. Egyes esetekben kétfelé ágazó szálakat is találtunk. Az említett cikk állításaival szemben esetünkben a képződött nanoszálak nem tiszta szilícium, hanem amorf szilícium-oxid szálak, az SiO₂-hoz közeli összetétellel.

b. Folyékony szénhidrogének és különböző metallocének alkalmazása

A ferrocén katalizátor prekursor és különböző szénhidrogének (benzol, toluol, xilol, ciklohexán, ciklohexanon, n-pentán, n-hexán, n-heptán és n-oktán), valamint benzol szénforrás és különböző katalizátor-prekursorok (ferrocén, kobaltocén, nikkelocén és ezek keverékei) felhasználásával előállított szén nanocsövek elektronmikroszkópos vizsgálatával megállapítottuk, hogy az első sorozatból legnagyobb mennyiségben xilol szénforrás, a második sorozatból ferrocén/nikkelocén keverék katalizátor prekursor alkalmazásával állíthatóak elő jó minőségű nanocsövek. [1, 2, 4]

Egy másik kísérletsorozatban különböző összetételű benzol-piridin keverékeket használtunk. Általánosan elmondható, hogy a piridin arányának növelésével megjelentek, majd 75%-nál teljesen általánossá váltak az ún. bambuszos típusú nanocsövek a szabályos szén nanocsövek rovására. Szabályos MWCNT-kben a grafitos síkok a cső tengelyével párhuzamosak, a bambuszos jellegű csöveknél viszont nem, kisebb-nagyobb sűrűséggel pedig a cső belső csatornájában elzáródások is megfigyelhetők. Érdekesség, hogy 5%-os piridin arány esetén kétfelé ágazó nanocsöveket is megfigyeltünk. Megvizsgáltuk a minták rendezettségét is pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) és röntgendiffrakciós textúra analízissel. A SEM vizsgálatok azt mutatták, hogy a keletkezett nanocsövek a hordozó felületére merőlegesen, egymással párhuzamosan nőnek, de mikronos skálán elég erős hullámosságot mutatnak. Textúráltságot nem sikerült kimutatni [9, 11].

A benzilamin, mint szén- és nitrogénforrás felhasználásával végzett kísérlet nagyrészt szintén az előzőekben említett bambuszos jellegű nanocsöveket eredményezte, de előfordultak szabályos többfalú nanocsövek is. A benzilamin (C₆H₅CH₂NH₂) egy nitrogénatom mellett hét szénatomot tartalmaz, a nitrogén/szén arányt tekintve az előző kísérletsorozat 75%-os piridin/benzol keverékének felel meg. EDS (energiadisziperzív

röntgen spektrometria) analízissel sikerült néhány bambuszos csőben 9 – 10 atom% közötti nitrogéntartalmat kimutatni.

A nanocsövek mikroelektronikai alkalmazásának nagy jövőt jósolnak. Ez motiválja a hasonló, nitrogéntartalmú CNT-k előállítására irányuló vizsgálatokat, ugyanis a nitrogén beépítése a szén nanocsövek szerkezetébe az egyik kézenfekvő módszere lehet a CNT-k adalékolásának (dopolásának). A nitrogén beépülésének elektronszerkezeti hatásait pásztázó alagútmikroszkóppal (STM) és alagútspektroszkópiával (STS) vizsgáltuk. Mivel a bambuszos nanocsövek TEM-mel megfigyelhető elzáródásai az STM képeken is megjelennek, lehetőségünk volt a nitrogén tartalmazó bambuszos csöveket a normál MWCNT-ktől elkülönítve vizsgálni STS-sel. A méréseket grafit (HOPG) hordozóra szuszpenzióból felvitt mintán végeztük, ezáltal közvetlenül össze tudtuk hasonlítani a bambuszos nanocsövek STS spektrumait a többfalú nanocsövekhez nagyon hasonló grafitéval. A mért I/V görbék dI/dV deriváltja az elektron-állapotsűrűséggel arányos. Azt tapasztaltuk, hogy a bambuszos csövek görbéje aszimmetrikus, a 0.2 – 0.8 eV tartományban a Fermi-szint felett többletállapotok vannak jelen a grafitéhez képest. A cső mentén haladva a görbe változik, bár a jellege hasonló marad. Ez elég jól összhangban van a nitrogénnel szubsztituált nanocsövekre végzett elméleti számolásokkal, melyek szerint a többletállapotok a 0.2 – 0.5 eV tartományban várhatók és a beépült nitrogén mennyiségének változása, illetve a beépülés módjában lévő különbség is módosítja az állapotsűrűséget.

A témáról a ChemOn Tubes 2008 konferencián előadást tartottunk [14], illetve az erről szóló cikkünk a Journal of Nanostructures and Nanotechnology-nál elbírálás alatt áll.

Alkohol szénforrás témakörben egyrészt sikerült megismételni egy, az irodalomban leírt kísérletet, ahol etanolt és benne oldott ferrocént porlasztottunk a kemencébe. A kvarccső falán, de a kemencéből kilógó, már hidegebb részen egyfalú szén nanocső (SWCNT) kötegek lerakódását tapasztaltuk. A módszer jelentőségét az adja, hogy a szokásos SWCNT előállítási módszerekkel szemben ez egy folytonos üzeművé is könnyen átalakítható eljárás, relatíve alacsony hőmérsékleten működik és nem igényel erősen mérgező anyagokat, mint szénmonoxid vagy aromás szénhidrogének [10]. A témát folytatva megvizsgáltuk, hogy más, kis molekulású alkoholok (metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, n-butanol) alkalmazásával növeszthetők-e SWCNT-k. Tapasztalataink szerint igen, de arányuk a keletkezett lerakódásban a molekulású növekedésével csökken, vagyis metanol alkalmazásával kaptuk a legnagyobb mennyiségű SWCNT-t. Az eredmények publikálását a közeljövőben tervezzük.

c. Acetilén szénforrás és elpárologtatott ferrocén alkalmazása

A kísérleti paraméterek közül vizsgáltuk a reakcióhőmérséklet, az acetilén- és ferrocénhozam változtatásának, illetve a ferrocénhez kevert 1 súly% kénpor hatását. Szén nanocső réteget sikerült növesztenünk a 650 – 900 °C közti hőmérséklettartományban, de a szélső értékeknél viszonylag nagy volt a szennyezők (szénrel bevont fém részecskék és grafityszerű pikkelyek) aránya. A legtisztább és legjobban rendezett réteg 700 °C-on készült. Az acetilén- és ferrocénhozam változtatását vizsgáló kísérleteket ezen a hőmérsékleten végeztük. Azt tapasztaltuk, hogy a rétegek rendezettsége és a szennyezők aránya nem túl nagy mértékben függ ezektől, de lehetett optimumot találni. A kén

jelenléte növelte a rendezetlenséget, viszont már 600 °C-on sikerült szén nanocsöveket növesztetni. Emellett több hőmérsékleten is megjelentek különleges, hengerspirálszerűen feltekert, állandó átmérőjű szén szalagok.

Ezzel az eljárással sikerült szitált homok szemcsékre is szén nanocső bevonatot növesztetni. Az így előállított, erősen hidrofób és nagy fajlagos felületű, valamint a víznél nehezebb szemcsék alkalmasak lehetnek vízben található hidrofób szennyeződések eltávolítására. A szennyezett vízhez keverve a szemcsék megkötik a szennyeződések, majd kiülednek és így eltávolíthatók. Különböző paraméterekkel készített ilyen jellegű mintáink vízsűrési tulajdonságainak vizsgálata folyamatban van a BME Szeretlen és Analitikai Kémia Tanszékén, Prof. Fekete Jenő csoportjánál.

3. Víz alatti ívkisüléssel előállított szén nanocső minták

A szén nanocsövek folyadékban létrehozott ívkisüléssel való előállítása egy egzotikus módszernek tekinthető, ami az elterjedtségét illeti, de valójában egy egyszerű, olcsó eljárás, amelynek segítségével jó grafitizáltságú, egyenes, bár viszonylag rövid többfalú szén nanocsövek állíthatók elő. Csoportunk elsőként növesztett víz alatti *váltóáramú* ívben szén nanocsöveket még a jelen projekt elindulása előtt (L.P. Biró et al., Chem. Phys. Lett. 372. 399 –402 (2003)). Azt tapasztaltuk, hogy szén nanocsövek mellett, kb. ugyanolyan arányban található a képződő anyagban poliédes alakú többfalú szén nanohagymák, de emellett valamennyi amorf szén és erősen változó mennyiségben grafit szemcsék is. A nanocsövek és nanohagymák többnyire kisebb-nagyobb agglomerátumokban található, ezeket amorf szén tartja össze. A jelen OTKA projekt keretében egyrészt a folyamat optimalizálását, a szelektívebb növesztés lehetőségének vizsgálatát, illetve hatékony tisztítási módszer keresését terveztük, másrészt nem szén alapú nanoszálak növesztését a csövek belsejében a vízben oldott anyagok segítségével. Szén nanocsövek belsejében ívkisüléssel módszerrel úgy hozhatók létre pl. fém nanoszálak ritkított nemesgáz atmoszférában, ha az anódnak alkalmazott grafitpálcát hosszanti irányban kifúrják és ebbe grafitporral keverve fémport vagy a fém valamilyen sóját tömik. Ehhez a módszerhez képest sokkal egyszerűbb eljárást jelentene, ha a folyadékban oldva tudnánk a rendszerbe bejuttatni olyan anyagot, amelyből nanoszálak jöhetnének létre a nanocsövek belsejében.

a. A folyamat optimalizálása

Megállapítottuk, hogy a víz alatti váltóáramú elektromos ívben történő szén nanocső növesztéskor a termék mennyisége jelentősen függ az elektródák által bezárt szögtől. 30°-os szög esetén kaptuk a legtöbb anyagot, de ebben a grafit szemcsék aránya nagyon magas. A szén nanocsövek mennyisége szempontjából a 90°-os elrendezés bizonyult optimálisnak [4]. A minták tisztítására, szeparálására végzett kísérleteink végül nem jártak kielégítő eredménnyel. A fő szennyező az elektródák anyagából származó grafit kémiailag nagyon hasonlít a szén nanocsövekhez, ezért nehéz olyan kezelést találni, amely szelektíven a grafitra hat, a nanocsövekre pedig nem. Felületaktív anyagok (SDS, epesó) segítségével, ultrahangos rázás és üleptetés kombinációjával sikerült a nagy,

több mikronos, tízmikronos mérettartományba eső szemcséket szeparálni, de az ez alatti, a szén nanocsövekkel összemérhető méretű grafit szemcséket nem tudtuk elkülöníteni. Még kevésbé tűnt sikeresnek a szén nanohagymák elválasztása a nanocsövektől.

b. Fém nanoszálak növesztése a nanocsövek belsejében

Eredeti terveinknek megfelelően megpróbáltunk fém nanoszálakat növeszteni szén nanocsövek belsejében folyadék alatti váltóáramú elektromos ívben történő szén nanocső növesztéskor oly módon, hogy a vízben fémsókat oldottunk. Az alkalmazott fémsók a következők voltak: CoCl_2 , CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, és ferrocén. Különböző töménységű oldatokat használtunk, ferrocén esetén pedig víz- etanol keveréket, mert a ferrocén tiszta vízben nem oldódik. Sajnos egyetlen esetben sem sikerült szén nanocsövek belsejében fém nanoszálakat találnunk, a fémek részben gömbszerű, grafittal burkolt szemcsék, részben nanoszemcsés oxid szemcsék formájában ülepedtek ki.

Hasonló eredménnyel járt a nagyfrekvenciás (21 KHz-es) váltóáram, illetve egyenáram alkalmazása, tiszta vízben a nagyfrekvenciás esetben az 50 Hz-es esethez képest átlagosan hosszabb csövek nőttek, míg vas-nitrát és kobalt-klorid oldatban nagyfrekvenciával gyakorlatilag nem nőttek nanocsövek.

Vízen kívül 96%-os etanolban is végeztünk kísérletet, a korábbiakhoz hasonló eredménnyel. Szén nanocsövek és nanohagymák itt is létrejöttek, a nanocsövek átlagos hossza kisebb volt mint víz esetén. Különbséget jelent még, hogy nagyobb volt az amorf szén és kisebb a grafit szemcsék aránya. Etanolban ferrocént oldva is végeztünk növesztést, a képződött nanocsövek a ferrocén nélküli esethez képest hosszabbak, jól grafitizáltak, a képződött agglomerátumok átlagos mérete is kisebb, de sajnos a csövek belsejében nem találtunk semmit.

4. $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ nanoszálak

Az AlInN rendszer vizsgálatát folytattuk nemzetközi együttműködésben (IFM LIU Svédország). Korábbi vizsgálataink szerint az AlInN pszeudo-bináris rendszerekben kedvez a szálszerű szerkezetek kialakulásának, ha a növesztés kezdeti fázisában nagyobb az In fluxus aránya mint a növesztési kísérletben átlagosan. A zafír hordozóra leválasztott InN rétegek 400°C és 500°C között elbomlanak a RHEED vizsgálataink tanúsága szerint. Mivel jellemzően ehhez közeli hőmérséklettartományban nőttek szálszerű szerkezetek, megfogalmaztunk egy hipotézist, mely szerint a hordozó felületén lebomló InN-ből származó In cseppek játszanak döntő szerepet a szerkezet kialakulásában. Az In cseppek kialakulását az alábbi kísérleti paraméterek befolyásolják: In és Al fluxus, N_2 parciális nyomása, hordozó hőmérséklete és minősége, felület tisztasága.

Saját mintaelőállító berendezésünk kialakítása sajnos a tervekhez képest jelentős késedelmet szenvedett a berendezést szállító AJA International hibájából, ezért csak 2006 végén tudtuk kezdeni a hazai mintanövesztést.

A rétegnövesztési kísérleteink, melyeket a 2007. évben és a 2008. év elején végeztünk, nem hozták meg egyből a várt eredményeket, ezért alapkísérletekbe kezdtünk annak kiderítésére, hogy mi befolyásolja az AlInN ötvözet kristályok növekedését.

Kísérleteinkben elsősorban a nukleációs folyamatok vizsgálatához növesztettünk igen vékony (10-20 nm) rétegeket, esetenként In szennyezéssel (Ar gázban porlasztott In) vagy az InN bomlási hőmérsékletét meghaladó hőmérsékleten, továbbá az AlN és InN diffúziós keveredésének vizsgálatához állítottunk elő AlN/InN rétegrendszereket. (Ez utóbbi kísérletsorozat folyamatban van, az eredményeket összefoglalóan kívánjuk publikálni.) A nukleációs folyamatok vizsgálatánál sikerült megfigyelni olyan vékonyréteget, melynek felületén a 3D növekedésnek köszönhetően kialakultak olyan csúcsok, melyeken további növesztéssel elvben kialakulhat az AlInN nanofűhöz hasonló változó összetételű, görbült tűkristályokból álló szerkezet. Tapasztalataink szerint a vizsgált növekedési folyamat előzetes várakozásunknál érzékenyebb a kísérletet zavaró tényezőkre (szennyezés, hőmérsékletmérés pontatlansága, hőmérséklet ingadozás az InN bomlási hőmérséklete körül). Kísérleteink reprodukálhatósága érdekében ezeknek a tényezőknek a hatását kell tisztáznunk, a közeljövőben erre irányuló kísérleteket tervezünk.

5. Szén nanocsövek gázérzékelési tulajdonságainak vizsgálata

A csoport szén nanocsövekkel kapcsolatos tapasztalatai, illetve a felhalmozódott, különbözőképpen előállított nanocső minták lehetővé tették egy új kutatási irány elindítását. A vezető nanocsövekből, nanoszálakból álló rendezetlen hálózatok vezetőképessége jelentősen függhet a légkörben jelen levő, a nanocsövek felületére adszorbeálódó molekuláktól. Ezt a függést különböző gőzök, főleg szerves oldószerek gőzei esetén vizsgáltuk és azt tapasztaltuk, hogy jelentős különbségek vannak a különbözőképpen előállított és kezelt nanocsövek hálózatai ellenállásának légkörösszetételétől való függésében. A jelenség felhasználható szelektív gázérzékelésre. Ennek demonstrálására megépítettünk egy eszközt, amely négyféle nanocső hálózat ellenállásváltozását figyelve képes öt különböző folyadék (etanol, aceton, triklór-etilén, kloroform és víz) gőzét azonosítani [5 - 8].

Összehasonlító vizsgálatokat végeztünk 24 különböző szén nanocső hálózat gáz (gőz)-érzékelési tulajdonságainak vizsgálatára, 10 különböző gőz, nagyrészt szerves oldószerek (etanol, aceton, toluol, pentán, xilol, triklór-etilén, butilacetát, kloroform), valamint víz és ammónia oldat gőzének felhasználásával. A nanocső hálózatokat szűrővel állítottuk elő etanolos szuszpenzióból és a felhasznált polimer membránszűrőn kialakult vékony, de összefüggő nanocső hálózatok ellenállását mértük vákuumpárolgatással kialakított arany kontaktusokon keresztül. A felhasznált nanocsövek nagy része ugyanolyan eredetű, hordozós katalizátoros CVD módszerrel növesztett többfalú nanocső volt, melyeket egyrészt nedveskémiai módszerrel, savas kezeléssel, másrészt golyós malomban, reaktív légkörben történő őrléssel funkcionalizáltak. Vizsgáltuk a funkcionizálatlan, növesztés után savazással tisztított mintát, valamint egy tisztítás után inert nitrogén légkörben 1000°C hőmérsékleten hőkezelt mintát, amelynél várható volt a növesztés és tisztítás során kialakult hibák részleges „begyógyulása” és a funkciós csoportok leválása. Megemlítendő, hogy a hibák és a funkciós csoportok között erős a korreláció, mivel a funkciós csoportok korábbi szerkezeti hibákhoz tudnak legkönnyebben kapcsolódni, itt támadható meg legkönnyebben az erős szén-szén kötésekkel álló szerkezet. Emellett összehasonlításképpen egy ívkisüléssel növesztett egyfalú és többfalú, valamint egy víz alatti ívkisüléssel növesztett többfalú szén nanocső mintát is

vizsgáltunk. A minták, az előállítási módszertől és a funkcionizálás módjától függően, jelentősen eltérő érzékenységeket mutattak az alkalmazott gőzökre. Így például vízre és ammóniára a minták nagyobb része egyáltalán nem mutatott érzékenységet, más esetben, pl. az egyfalú minta esetén nagyon nagy volt a jel. Acetonra legérzékenyebbek a víz alatti ívben növesztett MWNT minta bizonyult, hasonlóan kloroformra és triklór-etilénre. Vízre viszont nem adott jelet. A minták átlagos érzékenysége viszont jellemzően a funkciós csoportok feltételezett mennyiségével volt arányos. A legkevésbé érzékeny minta a fentebb említett nitrogénben hőkezelt nanocsövekből készült, ennél nagyobb jelet adott a csak tisztított, de nem funkcionizált minta és ennél is szignifikánsan nagyobb ellenállásváltozást mutattak a különbözőképpen funkcionizált minták. A hosszabb ideig örölt, illetve a reaktívabb savkeverékkel funkcionizált minták is többnyire nagyobb érzékenységet mutattak.

A hibák mennyiségének és a gázérzékenységnek a korrelációját tovább vizsgálva mesterségesen hoztunk létre hibákat már elkészített szenzorelemek ionbesugárzásával (Ar^+ , 30 keV energia, 10^{13} ion/cm² dózis). Ezeknek a mintáknak az érzékenysége nagyrészt csökkent a besugárzatlan állapothoz képest, illetve a görbék alakja is változott, lassabb felfutás és még sokkal lassabb lecsengés jellemzi őket a vizsgált gőz megérkezésekor, majd eltűnésekor.

A különbözőképpen funkcionizált és besugárzott minták gázérzékelési tulajdonságairól írott cikkünk az Applied Physics A-nél elbírálás alatt van, az első bírálói vélemények kedvezőek, néhány apróbb javítás után a cikk várhatóan elfogadásra kerül.

Egy másfajta mintaelőállítási módszer segítségével különféle egy- és többfalú szén nanocsövekből és más szén nanoszerkezetekből (korom és aprószemcsés grafitpor) tervezérlésű tranzistorhoz hasonló elemeket tudtunk létrehozni és ezek gázérzékelési tulajdonságait vizsgáltuk a kapufeszültség függvényében is. Hordozóként erősen adalékolt, jól vezető szilícium egykristályra növesztett jó minőségű, 400 nm vastag szilíciumdioxid réteget alkalmaztunk, ezen litográfias eljárással és vákuumpárologtatással 100 μm széles arany csíkokat alakítottunk ki egymástól 400 μm távolságra. A szén nanoszerkezetekből szuszpenziót készítettünk, ezt festékszóró segítségével juttattuk a hordozóra. A szomszédos aranycsíkok közt ellenállást mérve tudtuk a nanoszerkezetekből létrejött rétegek ellenállásváltozását vizsgálni velük közös légtérben áramló gőzök hatására. Az eddig elvégzett vizsgálatok nem igazolták azt a várakozást, hogy hasonló szenzor-szerkezetek érzékenysége kapufeszültséggel változtatható. Tapasztaltuk viszont, hogy irodalmi adatokkal összhangban, a méréskor a nanoszerkezetek felületén adszorbeálódó molekulák deszorpciójának sebessége gyorsítható kapufeszültség alkalmazásával. Ennek nagy jelentősége lehet az ilyen módon kialakítható szenzorok regenerációjában. Emellett sikerült egy olyan jelenséget megfigyelnünk, amelynek szintén lehet gyakorlati jelentősége. Egyfalú szén nanocsövekből kialakított mintákon a kapufeszültséget hirtelen bekapcsolva pl. 10 V értékre a mért ellenállás is hirtelen felugrik, majd exponenciális jellegű görbe szerint lecsengve beáll egy köztes értékre. Ha a kapufeszültséget kikapcsoljuk, egy hasonló, csak fordított előjelű tranzienszt tapasztalunk. Vizsgálataink szerint ezeknek a tranzienseknek a paraméterei egyértelmű függést mutatnak a gőzkoncentrációtól. Feltételezésünk szerint ennek oka a szabad töltéshordozók és az adszorbeálódó molekulák közti kölcsönhatás a nanoszerkezetek felületén, de a téma vizsgálatát még folytatni tervezzük.

A fenti témából két konferenciaelőadást tartottunk [12, 13].

6. Publikációs lista

(Az alábbi lista megegyezik az OTKA honlapon a projektbeszámolóhoz tartozó listával, itt a könnyebb áttekinthetőség miatt közöljük, számozva.)

1. Darabont Al, Nemes-Incze P, Kertész K, Tapasztó L, Koós AA, Osváth Z, Sárközi Zs, Vértesy Z, Horváth ZE, Biró LP: ***Synthesis of carbon nanotubes by spray pyrolysis and their investigation by electron microscopy***, J. Optoelectron. Adv. Mater. 7: 631 – 636 (2005)
2. Koós AA, Horváth ZE, Kertész K, Vértesy Z, Tapasztó L, Osváth Z, Sárközi Zs, Nemes-Incze P, Darabont Al, Biró LP: ***Optimization of the synthesis of carbon nanotubes in a semi-continuous injection chemical vapor deposition method***, Proceedings of the First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals, Semiconductor Nanocrystals (Ed.: B. Pődör, Zs. J. Horváth, P. Basa), 1: 51-54 (2005)
3. Koós AA, Kertész K, Ádám M, Dücső Cs, Horváth ZE., Biro LP, Barsony I, Gyulai J, Kónya Z, Kiricsi I: ***Carbon Nanotubes – Towards Artificial Nose Implementation***, IEEE SENSORS 2006, 22 - 26 October 2006, Daegu, Korea, absztrakt
4. Horváth ZE, Kertész K, Petho L, Koós AA, Tapasztó L, Vértesy Z, Osváth Z, Darabont A, Nemes-Incze P, Sárközi Z, Biro LP: ***Inexpensive, upscalable nanotube growth methods***, CURRENT APPLIED PHYSICS 6: 135-140 (2006)
5. Horváth ZE, Koós AA, Kertész K, Vértesy Z, Molnár G, Ádám M, Dücső C, Gyulai J and Biró LP: ***Mats of Functionalized Carbon Nanotubes for Gas/Vapor Sensing***, Nanopages 1: 209 – 217, (2006)
6. Biró LP, Horváth ZE, Kertész K, Koós AA, Horváth E, Vértesy Z, Molnár G, Ádám M: ***Carbon nanotube based gas/vapor sensors***, Int. Workshop ChemOnTubes, 2-5 April 2006, Arcachon, France, absztrakt
7. Horváth ZE, Koós AA, Kertész K, Vértesy Z, Molnár G, Ádám M, Dücső Cs, Gyulai J, Kónya Z, Kiricsi I and Biró LP: ***Mats of functionalized carbon nanotubes for gas/vapor sensing***, 32nd International Conference on Micro- and Nano-Engineering, 17 - 20 September 2006, Barcelona, Spain, absztrakt
8. Horváth ZE, Kertész K, Koós AA, Horváth E., Vértesy Z, Molnár G, Ádám M, Dücső Cs, Gyulai J, Nemes-Incze P, Darabont Al, Kónya Z, Kiricsi I and Biró LP: ***Gas/vapor sensing by functionalized multiwall carbon nanotubes***, E-MRS 2006 Spring Meeting, May 29 - June 2, 2006, Nice, France, absztrakt
9. Nemes-Incze P, Daróczi N, Sárközi Z, Koós AA, Kertész K, Tipriğan O, Horváth ZE, Darabont AL, Biro LP: ***Synthesis of bamboo-structured multiwalled carbon nanotubes***

by spray pyrolysis method, using a mixture of benzene and pyridine, J. Optoelectron. Adv. Mater. 9: 1525-1529 (2007)

10. Szekrényes Zs., Nemes-Incze P, Darabont AI, Daroczi NS, Koós AA, Horvath ZE, Aştilean S, Zahn DRT, Biró LP: *Synthesis and Raman characterization of single-walled carbon nanotubes growth by injection chemical vapour deposition*, J. Optoelectron. Adv. Mater. 9: 605 – 609 (2007)

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

12. Bein MC, Horváth ZE, Mészáros Z, Biró LP: *Time-domain behaviour of carbon nanotube chemical sensors*, Int. Workshop ChemOn Tubes, April 6-9 2008, Zaragoza, Spain, Absztrakt P103,

13. Bein MC, Horváth ZE, Mészáros Z, Biró LP: *Concentration dependent transients of carbon nanotube chemical sensors*, E-MRS 2008 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 26 - 30, 2008, Abstract J7/20

14. Osváth Z, Koós AA, Grobert N, Biró LP: *STM and STS investigation of nitrogen doped multi-walled carbon nanotubes*, Int. Workshop ChemOn Tubes April 6-9 2008, Zaragoza, Spain, Abstract P100