

SÁRKÖZI ZSUZSA^A, KERTÉSZ KRISZTIÁN^A, TAPASZTÓ
LEVENTE^B, DARABONT SÁNDOR^A, HORVÁTH ZSOLT ENDRE^B,
KOÓS ANTAL ADOLF^B, OSVÁTH ZOLTÁN^B, BIRÓ LÁSZLÓ PÉTER^B

^A Babeş–Bolyai Tudományegyetem

^B MTA – MFA Nanoszerkezetek Kutatási Osztálya

Egyfalú és többfalú szén-nanocsövek előállításása

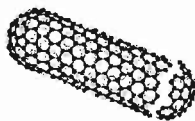
Bevezetés

Az utóbbi 10–11 évben a tudományos világ különös figyelmet szentelt a szén nanoszerkezeteknek, ezek közül is az utóbbi években a szén nanocsövek keltettek különös érdeklődést, mivel nanotechnológiai alkalmazásuk ígéretes. Az első szenzációs szén nanoszerkezetet, amely fullerén néven vált közismertté, 1985-ben fedezték fel.



1. ábra. Fullerén-szerkezet

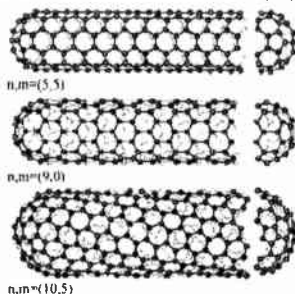
Ez egy 60 szénatomból álló gömbszerű szerkezet, amelyben a szénatomok kötése szabályos öt-, illetve hatszögeket alkotnak (1. ábra). Később, 1991-ben a japán Iijima bejelentette egy újabb szén nanoszerkezet felfedezését, a szén nanocsövet, melyet transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) segítségével mutatott ki [17.].



2. ábra. Nanocsőszerkezet

Ez egy hengerszerű alakzat, amelynek a falát szabályos hatszögek csúcsaiban elhelyezkedő szénatomok alkotják (2. ábra). Ez az anyag He

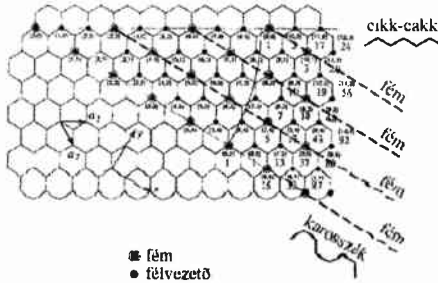
gázba merített szénelektrodok közötti egyenáramú ívkisülés hatására keletkezett, 3000 °C-os hőmérsékleten. Így többfalú csövek keletkeztek. Később, egymástól függetlenül S. Iijima és D. S. Bethune csoportja is közölt az egyfalú szén nanocsövek kimutatását [2.], [3.].



3. ábra. A grafit sík feltekeréséből kapott jellegzetes típusú szén-nanocsövek modelljei
a) karosszék; b) cikkcakk; c) általános királítású cső

A csövek végei a fullerénéhez hasonlóan, félgömbszerű szerkezetben záródnak. Méreteiket tekintve, átmérőjük a nanométeres tartományba esik, hosszuk pár mikrométer. Innen a szén-nanocső elnevezés. Felépítésüket tekintve többféle falszerkezetűek lehetnek. Ha úgy tekintjük a cső falát, mint egy feltekert grafitréteget, a feltekeredés módja különböző lehet, amint az a 3. ábrán látható. Az (n, m) számpár azt jelöli, hogy a grafit 2D síkját leíró rácsvektor, amely mentén a feltekeredés történik, egy-egy irányban milyen hosszú. Ezt a rácsvektort tekerési vagy királis vektornak nevezik (4. ábra). A királis vektor indexei szerint a nanocsövek fizikai tulajdonságai is eltérőek. Minden karosszék-típusú szén-nanocső fémes viselkedésű, míg a cikkcakk csövek közül csak minden harmadik. Általánosan, akkor kapunk fémes nanocsövet, ha $n-m = 3p$, azaz a királis indexek különbsége osztható hárommal, mint például $(3,0)$ $(7,1)$ $(8,5)$ és így tovább.

A 4. ábráról a különböző királítású szén nanocsövek fémes vagy félvezető jellege is leolvasható.



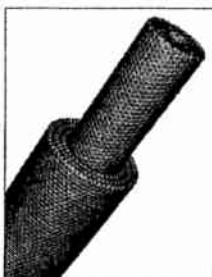
4. ábra. Két dimenziós grafit-sík. \vec{a}_1, \vec{a}_2 rácsvektorok, (n, m) királis indexek. $|n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2|$ megadja a cső kerületét. Feltüntettük a feltekeredési iránytól függő fémes, illetve félvezető jelleget is

Ezen tulajdonságokat felhasználva válhatnak a szén-nanocsövek a nanoelektronika alapelemeivé. Az elágazó nanocsőszerkezetek a nanoáramkörök kialakításában játszhatnak jelentős szerepet, ezért az ilyen, Y vagy T alakú elágazásokat tartalmazó szerkezetek előállítása és tanulmányozása különösen fontos. Mindkét elágazás atomi szintű szerkezeti leírására több modell is létezik. Ezen modellek alapötlete, hogy a tökéletes hatszöges rácsszerkezetbe hibák, öt- és hét-, illetve öt- és nyolcszögek épülnek be a cső átellenes pontjain [4.], [5.], amint azt az 5. ábra szemlélteti.



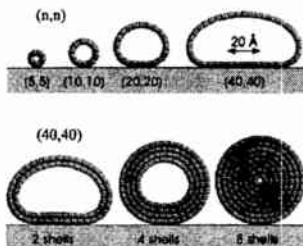
5. ábra. Az Y típusú elágazás modellje. A tökéletes hatszöges rácsszerkezetbe hibák, öt- és hét-, illetve öt- és nyolcszögek épülnek be

Amint az előzőekben említettük, először többfalú szén-nanocsövek létezését jelentették, csak később mutatták ki az egyfalúakat. A többfalú nanocső modelljét a 6. ábra szemlélteti. A koncentrikusan egymásban elhelyezkedő csövek falai között a távolság 0,34 nm. A többfalú nanocsövek jellemző hossza elérheti az 1–10 μm tartományt, ami a jellemzőnek tekinthető 10–20 nm-es külső átmérő esetén 100–1000 hosszúság/átmérő arányt eredményez. Meg kell jegyezni, hogy a többfalú szén-nanocsövek nem azonosak a közismert és ipari alkalmazást is nyert szénszálakkal. Az utóbbiak átmérője meghaladja az 1 μm -t, és szerkezetük sokkal kevésbé rendezett mint a szén-nanocsöveké.



6. ábra. Többfalú szén-nanocső modellje

Mint érdekesség megjegyezzük, hogy a nagyobb királis indexű csövek átmérője is nagyobb, így a cső „alja” és a hordozóréteg atomjai közötti Van der Waals-vonzás következtében a vastagabb csövek „belapulnak”, amint az a 7. ábrán látható. Ennek a belapulásnak a mértéke csökken a többfalú nanocsövek esetében.



7. ábra. Egyfalú és többfalú nanocsőmodellek. A csövek „belapultsága” függ a csövek kitöltöttségétől

Alkalmazási lehetőségek és előállítási módszerek

Felfedezésük óta a szakirodalomban a szén-nanocsövek számos alkalmazási lehetősége vetődött fel. Mint említettük, a tekerési indexek függvényében a szén-nanocsövek lehetnek fémes vagy félvezető jellegűek. Ígéretesnek látszik az Y- és T-elágazású csövek felhasználása összetett, parányi áramkörök kialakítására.

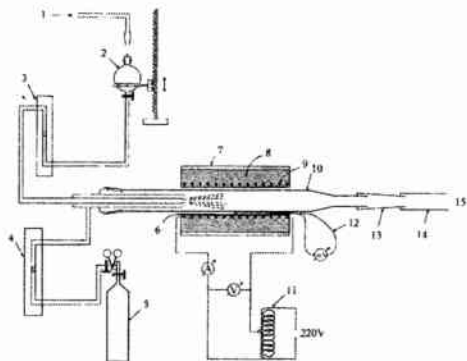
Korábbi szakvélemények szerint [6.] a szén-nanocsövek alkalmasak lennének hidrogén tárolására. Alacsony küszöb feszültségük és magas áramsűrűségük miatt jó téremissziós források lehetnek [7.]. Röntgensugárcsővekben elektronforrásként szintén lehetséges szén-nanocső alapú katódot alkalmazni. Az így nyert X-sugárzás intenzitása elegendő egy emberi kéz átvilágításához. Az új, hidegkatódos röntgensugárcsővek így miniatürizálhatók. Ezenkívül fontos megjegyezni, hogy ezen az alapon elő lehet állítani ipari és orvosi alkalmazásra megfelelő kisméretű hordozható röntgenberendezéseket [8.]. Mivel a szén-nanocsövek százszorta erősebbek az acélnál és kibírnak ismételt hajlítást és csavarást, könnyű fémmátrixokba ágyazva [9.], [10.] és polimér kompozitokban [11.] alkalmazhatóak erősítő szálként. Figyelembe véve a nanocsövek méreteit, Kamalakaran és szerzőtársai [12.] mikro(nano)szűrőkként való alkalmazásukat javasolták. Nanoszenzorokként való alkalmazásuk is javasolt [13.], [14.].

A szakirodalomban számos előállítási eljárás ismert, mint az egyenáramú ívkisüléses [15.], a lézeres elpárologatásos [16.], a CVD-jellegű (CVD – chemical vapour deposition) [17.], [18.], valamint a plazmában való porlasztásos [19.] módszer stb. A CVD módszerek lényege széntartalmú vegyület, például szénhidrogének pirolízise fémkatalizátor jelenlétében [20.]. Általában két módszert alkalmaznak a szénforrásként szolgáló anyagnak a reakcióterbe történő juttatására: gázok, gőzök formájában, vagy folyadékot parányi cseppekre porlasztva [21.], mindkettőnél vívgáz (pl. Ar, N₂) segítségével. Az utóbbi évben a mi csoportunk is sikeresen állított elő szén-nanocsöveket a CVD-módszer utóbbi változatának (porlasztásos pirolízis) segítségével. Ezen módszer előnye, hogy kis leleményességgel szerényebb anyagi körülmények között dolgozó kutatócsoportok számára is kivitelezhető. A CVD-módszerek közül ez az egyik

olyan változat, amely megfelelő bővítéssel kiterjeszthető a szén-nanocsövek ipari mértékű előállítására is.

Kísérleti eredmények

Jelen rész röviden bemutatja a szén-nanocsövek előállítására általunk készített kísérleti berendezést, valamint az ennek segítségével különböző kiindulóanyagokat használva, különböző növesztési körülmények között előállított mintákat, és ezek transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) és pásztázó alagútmikroszkópos (STM) vizsgálatának eredményeit. A berendezés vázlatát a 8. ábrán látható. A legfontosabb alkotóeleme a porlasztófej, amely két koncentrikusan elhelyezett kapilláriscsőből áll. A belső csőben áramló folyékony halmazállapotú szénforrást a külső csőben nagy sebességgel áramló vivőgáz, esetünkben argon a reaktortérbe porlasztja.



8. ábra. Az általunk elkészített és használt kísérleti berendezés elvi vázlatát. 1–beáramló nitrogén-, illetve argon-gáz; 2–üvegballon; 3–folyadékhozam-mérő; 4–gázhozammérő; 5–nitrogén-, illetve argon-palack; 6–alumina-cső; 7–porceláncső; 8–elektromos- és hőszigetelő; 9–melegítőelem; 10–kvarccső; 11–takaréktaszformátor; 12–Pt-Pt(Rh)-hőelem; 13–tefloncső; 14–gumicső; 15– a kemence kijárata a légkörre.

Vizsgáltuk a kapott minták minőségét a kemence hőmérsékleté-

nek, a szénforrás-katalizátor keverék katalizátorkoncentrációjának és a keverék hozamának hatására. A vizsgált paraméterekkel készült minták jegyzékét az 1. táblázat tartalmazza. Először a katalizátor (ferrocén) mennyiségének a hatását vizsgáltuk. Aktív anyagként a benzolt használtuk. A táblázat adataiból látható, hogy a benzol-ferrocén keverék hozama

$(1 \frac{ml}{perc})$ az argon hozama $(500 \frac{l}{óra})$ és a kemence hőmérséklete

(875°C) állandó értéken tartott paraméterek. A legtöbb nanocső az S4 minta esetén volt észlelhető a TEM-felvételek alapján (9. ábra). Ez a tény készítetett bennünket arra, hogy további próbálkozásainkat ezen a ferrocén koncentráción (~3 g ferrocén/50 ml benzol) végezzük.

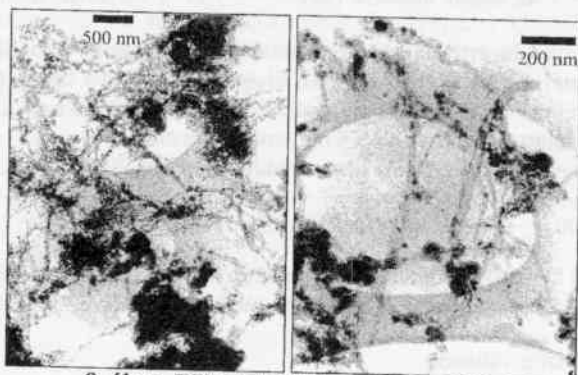
A második esetben a kemence hőmérséklete (875°C), az argon hozama $(500 \frac{l}{óra})$, valamint a ferrocéntartalom (koncentráció) (3g ferrocén/50ml benzol) állandó paraméterek és a benzol-ferrocén keverék hozama a változó paraméter. A mellékelt táblázat alapján ez az érték 0.5-3

$\frac{ml}{perc}$ között változott.

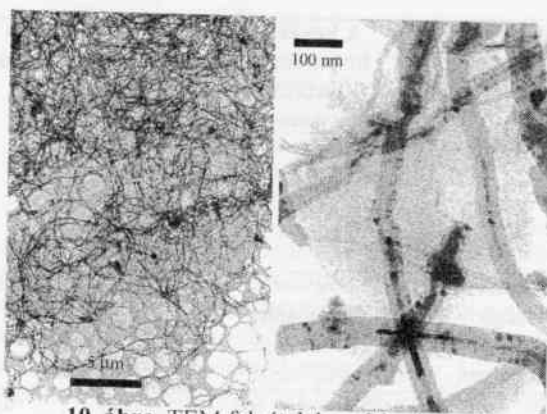
A katalizátor mennyiségének hatása		A keverék hozamának hatása		A kemence hőmérsékletének hatása	
$Q_{kev} = 1 \frac{ml}{min}$		$\frac{3g \text{ ferrocén}}{50ml \text{ benzol}}$		$\frac{3g \text{ ferrocén}}{50ml \text{ benzol}}$	
$Q_{Ar} = 500 \frac{l}{h}$		$Q_{Ar} = 500 \frac{l}{h}$		$Q_{Ar} = 500 \frac{l}{h}$	
$T = 875^\circ C$		$T = 875^\circ C$		$Q_{kev} = 1 \frac{ml}{min}$	
a ferrocén mennyisége		a keverék betáplálási sebessége		a reaktor hőmérséklete	
(g)/50 ml benzol		(ml/min)		(°C)	
S1	4.5	S6	0.5	S11	825
S2	1.5	S7	2	S12	925

S3	2.5	S8	1	S13	975
S4	3.5	S9	3	S15	775
S5	1.5	S10	0.5	S8	875

1. táblázat. A különböző előállítási paraméterek hatásának vizsgálata a kapott szén-nanocső minták minőségére.



9. ábra. TEM felvételek az S4 mintáról.



10. ábra. TEM felvételek az S9 mintáról

A 10. ábrán az S9-es minta TEM felvételei közül mutatunk be két-tőt. Ezen sorozatban a legjobb eredményeket az S8 minta esetén nyertük,

azaz $1 \frac{ml}{perc}$ hozam esetén (11. ábra). A következő kísérleteinket ezért

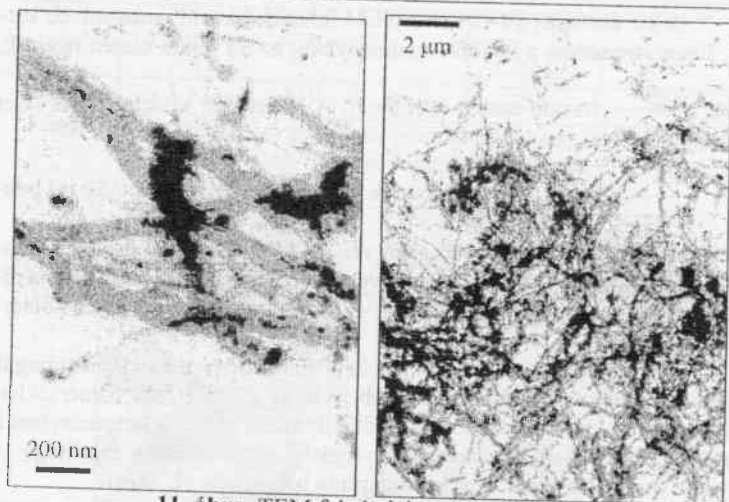
az $1 \frac{ml}{perc}$ benzol–ferrocén keverék hozam és a 3g ferrocén/,50 ml ben-

zol katalizátor koncentráció értéken végeztük. A harmadik esetben a ferrocéntartalom, a benzol–ferrocén keverék hozama és az argon hozama állandó értéken tartott paraméterek. A változó paraméter a kemence hőmérséklete.

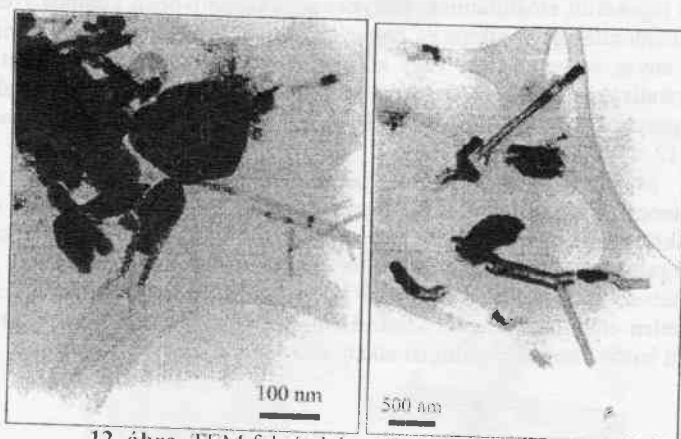
A TEM eredmények alapján úgy tűnik, hogy az általunk vizsgált paraméterek közül ez a legjelentősebb, és hogy a 875–925°C hőmérséklet-intervallum a legjobb a nanocsövek előállítására, ebben a tartományban a legnagyobb a keletkezési hozam és legjobb a nanocsövek minősége. A legjobb mintának itt is az S8 jelzésű minta bizonyult (11. ábra).

Egy sajátos kísérlet során Y elágazással rendelkező szén-nanocsöveket is sikerült előállítanunk, melyeknek a közeljövőben különös szerepet tulajdonítanak a mikro- és nanoelektronika területén. A benzol mint aktív anyag helyett tiofén vagy különböző tiofén–benzol keverékeket és vas katalizátor forrásként ferrocént használtunk. A TEM felvételek valóban igazolják az elágazások megjelenését a keletkezett szén-nanocsövekben (12. ábra).

Megjegyezzük, hogy Y elágazású nanocsöveket már állítottak elő Y nanocsatornákat tartalmazó alumina minták segítségével kobalt részecskék jelenlétében [22.]. Jelentősebb mennyiségben sikerült előállítani Y-elágazású nanocsöveket vegyi úton a nikkelocén pirolízisével tiofén jelenlétében, 1273 K hőmérsékleten [23.]. Az Y nanocsövek ilyenszerű közvetlen előállítása kémiai szintézissel, nagy mennyiségben, gyakorlati értékű lenne a nanotechnológiai alkalmazások céljára.



11. ábra. TEM felvételek az S8 mintáról



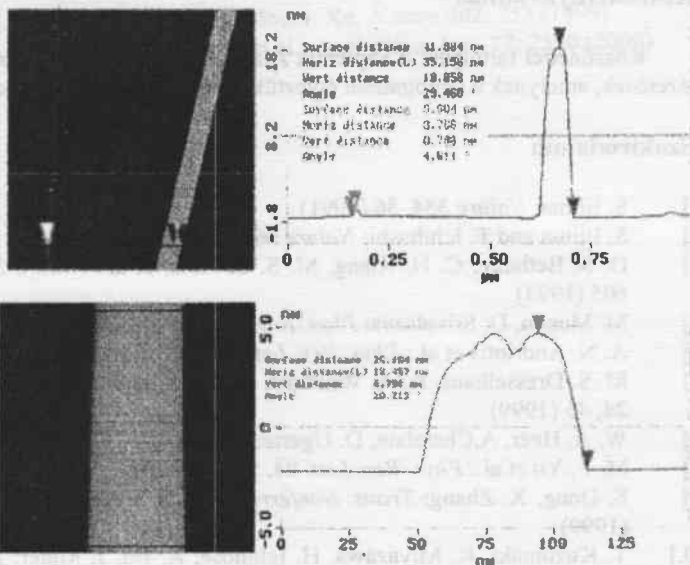
12. ábra. TEM felvételek az S14 mintáról, amely
tiofén-benzol keverékkel készült

A TEM felvételeken jól kivehetőek a nanocsövek belsejében

Egyfalú és többfalú szén-nanocsövek előállítása

található fém zárványok. A különböző fémszemcsékkel töltött szén nanocsövek további tanulmányok számára érdekes szerkezeteket jelentenek elektromos és mágneses tulajdonságaik szempontjából.

Az STM-vizsgálatok valószínűsítették a mintákban az egyfalú csövek jelenlétét is a többfalúak és a nanocső kötegek mellett, amint az a 13. ábrán látható.



13. ábra. STM képek a keletkezett nanocső mintákból és a vastag fekete vonal menti metszet magasság-görbéje

A felső képen jobboldalt egy többfalú nanocső látható, míg baloldalt, a szélesség–magasság viszonyokból ítélve egy egyfalú cső.

Az alsó kép egy nanocső köteget mutat be.

Következtetések

A vizsgálatok kimutatták, hogy az általunk előállított mintákban

vannak többfalú és valószínűleg egyfalú nanocsövek is. Megállapítottuk, hogy a kiinduló keverék hozama és koncentrációja, valamint a kemence hőmérséklete hogyan befolyásolja a keletkezett nanocsövek mennyiségét és minőségét. Egy sajátos kísérlet során Y elágazással rendelkező szén nanocsöveket is sikerült előállítanunk, melyeknek a közeljövőben különös szerepet tulajdonítanak a mikro- és nanoelektronika területén.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk a Sapientia Alapítvány Kutatási Programok Intézetének, amelynek a támogatását élveztük ezen kutatómunkánk során.

Szakirodalom

- [1.] S. Iijima: *Nature* **354**, 56 (1991)
- [2.] S. Iijima and T. Ichihashi: *Nature* **363**, 603 (1993)
- [3.] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. deVries, et al.: *Nature* **363**, 605 (1993)
- [4.] M. Meñon, D. Srivatsava: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4453 (1997)
- [5.] A. N. Andriotis et al.: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 066802.1 (2001)
- [6.] M. S. Dresselhaus, K. A. Williams, P. C. Ecklund: *MRS Bulletin* **24**, 45 (1999)
- [7.] W. A. Heer, A. Chatelain, D. Ugarte: *Science* **270**, 1179 (1995)
- [8.] M.-F. Yu et al.: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5552 (2000)
- [9.] S. Dong, X. Zhang: *Trans. Nonferrous Metal Soc. China* **9**, 457 (1999)
- [10.] T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose, K. Ito, J. Mater: *Res.* **13**, 2445 (1998)
- [11.] P. Calvert: *Nature* **399**, 210 (1999)
- [12.] R. Kamalakaran et al.: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3385 (2000)
- [13.] J. R. Wood, I. L. D. Wagner: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2883 (2000)
- [14.] J. Kong, N. R. Franklin, C. W. Zhong, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Y. Dai: *Science* **287**, 622 (2000)
- [15.] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan: *Nature* **358**, 220 (1992)
- [16.] A. Tess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert et al.: *Science* **273**, 483 (1996)
- [17.] M. Joseyacaman, M. Mikiyoshida, L. Rendon, J. G. Santieste-

- ban: *Appl. Phys. Lett.* **62**, 657 (1993)
- [18.] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar: *Carbon* **33**, 873 (1995)
- [19.] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal et al.: *Science* **282**, 1105 (1998)
- [20.] C. Journet, T. Bernier: *Appl. Phys. A* **67**, 1 (1998)
- [21.] R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao: *Chem. Phys. Lett.* **267**, 276 (1997)
- [22.] J. Li, C. Papadopoulos, J. Xu: *Nature* **402**, 253 (1999)
- [23.] B. C. Satishkumar et al.: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2530 (2000)