

Nátriummal interkalált egyfalú szén-nanocsövek vizsgálata

Magyar Róbert Attila
Témavezető: Márkus Bence Gábor
Konzulens: Simon Ferenc

2021

TDK dolgozat



Fizika Tanszék
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Kivonat

Az 1990-es évek elején a többfalú szén-nanocsövek felfedezését követően [10] intenzív kutatás kezdődött az anyagcsalád megismerésére, amely a mai napig folyik. A kutatások során 1993-ban sikerült egyfalú szén nanocsöveket is észlelni [12, 13], valamint a későbbiekben más struktúrákat is sikeresen megfigyeltek (pl. „peapod” struktúrák, ahol a szén nanocsőben C_{60} molekulák találhatóak). A nanocsövek kvázi-egydimenziós szerkezetek, mivel hosszuk az átmérőjük több mint tízezerszerese is lehet. Sajátos struktúrájuk miatt számos új fizikai jelenséget figyeltek meg, mint például a ballisztikus elektrontranszport vagy az egydimenziós vezetés. Megfigyelhető bennük a kizárólag 1D-s anyagokra jellemző Luttinger-fázis [4]. Különleges mechanikai, elektromos, hőtani és kémiai tulajdonságaik miatt az alkalmazások területén ma is igen intenzív kutatás zajlik, ugyanis ezen tulajdonságok miatt ígéretes anyagoknak számítanak az informatika, az energiatárolás, az orvostudomány és az űrkutatás területén is.

Az alkáli atommal történő dópolás során lehetőségünk adódik kontrolláltan növelni az anyagban az töltéshordozók számát, így vizsgálhatóvá válik az anyag sáv-szerkezete, valamint megérthetőbbé válik annak vezetési mechanizmusa. A különböző anyagokkal való interkalálás lehetőséget teremthet többek között akkumulátorok készítésére, bár a technikai megvalósításig vezető úton sok dolgot kell tisztázni mind az anyag készítésével, mind annak vezetési mechanizmusával kapcsolatban.

Munkám során egyfalú szén nanocsövek nátriummal való interkalálására fejlesztettem eljárást, valamint a dópolt minták alapvető vizsgálatát végeztem el. A kész mintákat Raman-spektroszkópia segítségével karakterizáltam, valamint elektronspin-rezonancia módszer segítségével vizsgáltam a vezetési elektronok spintulajdonságait. Dolgozatomban bemutatom a mintakészítés folyamatát, valamint az alkalmazott mérési módszereket, valamint prezentálom kapott eredményeimet. A kapott eredmények értelmében az új anyag érdekes lehet a Na-ion akkumulátorok fejlesztésének területén, valamint elektronikusan aktivált mivolta miatt a funkcionális kémiában lehet hasznosítható.

Tartalomjegyzék

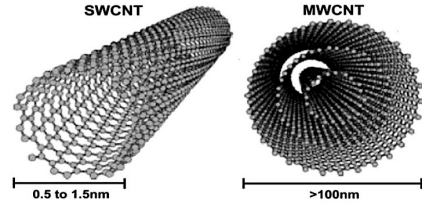
1. Elméleti bevezető	4
1.1. Szén nanocsövek	4
1.2. Spinek viselkedése mágneses tér jelenlétében	7
1.3. A Raman-spektroszkópia alapjai	9
2. Kísérleti módszerek	11
2.1. Mintakészítés	11
2.2. Elektronspin-rezonancia	14
2.3. Raman-spektroszkópia	15
3. Eredmények	17
3.1. Mintakészítés optimalizációja	17
3.2. Új vezetési elektronok hatása a rezgési módusokra	17
3.3. Vezetési elektronok vizsgálata ESR módszerrel	20
3.4. Hőmérsékletfüggő ESR mérés eredményei	23
4. Összefoglalás	24
Hivatkozások	25
Ábrák jegyzéke	27

1. Elméleti bevezető

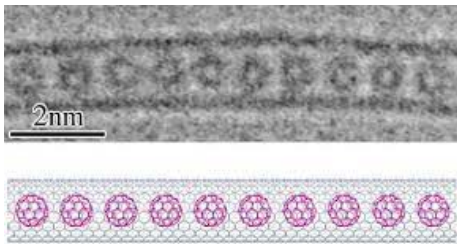
1.1. Szén nanocsövek

Bár az első szén nanocsövekkel kapcsolatos tudományos publikációnak Radushkevich és Lukyanovich 1952-es munkáját lehet tekinteni [11], a szén nanocsövek intenzív kutatása Iijima Sumio 1991-es felfedezése után kezdődött [10]. Iijima elsőként ismerte fel a többfalú szén-nanocsövek létezését (továbbiakban MWCNT) és eredményeit a Nature folyóiratban publikálta. Megfigyelései során felfedezte, hogy több egymással koaxális csövekből álló csőkötegek fedezhetőek fel mintáiban.

A szén nanocsövek történetének következő mérföldkőjéhez 1993-ban érkezünk, amikor is két külön kutatócsoport lényegében egyszerre fedezte fel az egyfalú nanocsöveket (továbbiakban SWCNT), [12, 13] amelyek lényegében a szén egydimenziós módosulatának tekinthetőek, ugyanis hosszuk akár több tízezszere is lehet átmérőjüknek. Az SWCNT-k átmérője tipikusan 0.7 – 3 nm-es tartományba esik.



1.1.1. ábra. Ábra egy- és többfalú nanocsövek térbeli elrendezéséről [1].



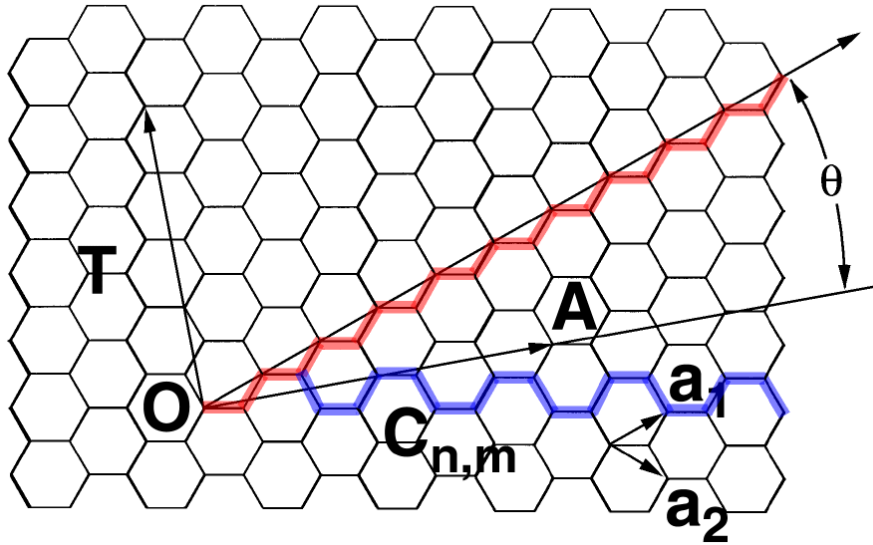
1.1.2. ábra. A peapod struktúra elektronmikroszkóp alatt, valamint a szerkezetet szemléltető ábra [2].

A következő forradalmi felfedezésnek a *peapod* struktúrák 1998-as megfigyelése tekinthető [14]. Ebben a konfigurációban az egyfalú nanocsövek belső részébe fullerének kerülnek. Ezt a típust jellemzően $C_{60}@SWCNT$ -ként rövidítjük. A peapod struktúra egyik legérdekesebb vonása, hogy megfelelő eljárással a fullerénekből belső nanocső növeszthető, így kétfalú nanocsövekhez (DWCNT) juthatunk.

Elméleti úton a szén nanocsöveket a grafén egy téglalap alakú darabjának feltekerésével szokás származtatni, a kivágott téglalap alakú darabot a Hamada-vektorral (más néven kiralitásvektorral) [15] lehet jellemezni:

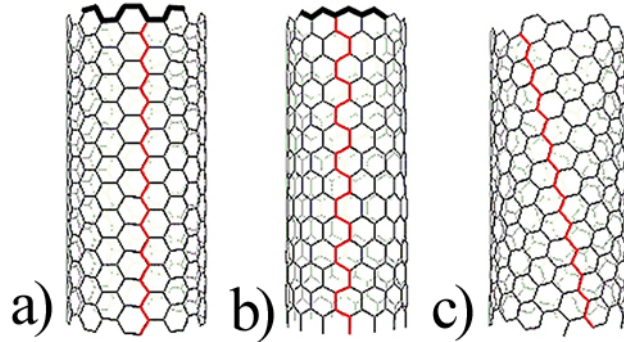
$$\mathbf{C}(n,m) = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad 0 \leq n \leq |m| \quad (1.1.1)$$

Itt \mathbf{a}_1 és \mathbf{a}_2 a grafén elemi rácsvektorai, n és m pedig egész számok. Mint az a (1.1.3. ábra)-n is látható bevezetve a Hamada-vektorra merőleges \mathbf{T} translációvektort, a \mathbf{C} és \mathbf{T} vektorok által határolt téglalapot kivágva és összeillesztve a \mathbf{C} által elszeparált pontokban jutunk a nanocsőhöz.



1.1.3. ábra. A grafén térbeli szerkezete. $\mathbf{a}_{1,2}$ az elemi rácsvektorok, \mathbf{C} a Hamada-vektor, \mathbf{T} a translációvektor. A piros, illetve a kék vonal a „cikk-cakk” és „karosszék” konfigurációt jelöli. [3]

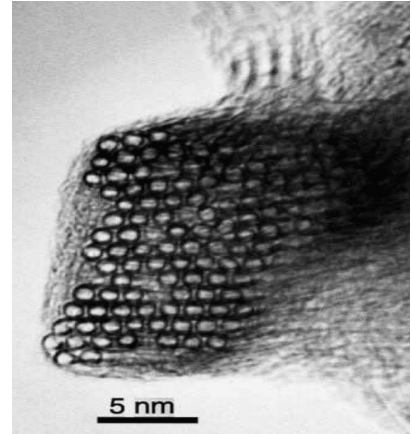
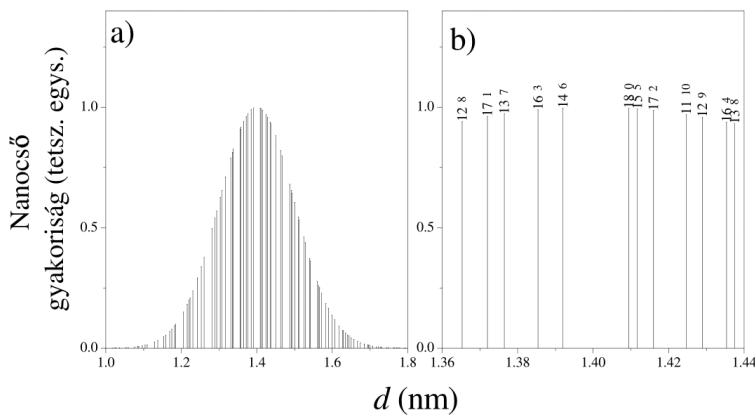
A (1.1.3 ábra) alapján látszik, hogy a hatfogásos szimmetria miatt $\theta \in [0, \pi/6]$, a többi eset könnyű szerrel áttranszformálható ebbe a tartományba. $\theta = 0$ esetben zig-zag azaz „cikk-cakk” konfigurációról beszélhetünk, amelyhez $(n,0)$ pár tartozik. $\theta = \pi/6$ esetén beszélhetünk a armchair, azaz „karosszék” konfigurációról, amelyhez egy (n,n) pár tartozik. A fentebbi két különleges konfigurációtól eltekintve általános esetben királis esetről beszélünk. A különböző konfigurációkat a 1.1.4. ábra szemlélteti.



1.1.4. ábra. Különböző szén nanocső konfigurációk illusztrációja
a) cikk-cakk konfigurációt b) armchair-konfiguráció c) általános konfiguráció [4]

A nanocsövek kerületét a Hamada-vektor abszolút értéke adja, ennek ismeretében könnyen kifejezhető a nanocsövek átmérője:

$$d = \frac{|\mathbf{C}|}{\pi} = \frac{a_{C-C} \sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}}{\pi}, \quad (1.1.2)$$

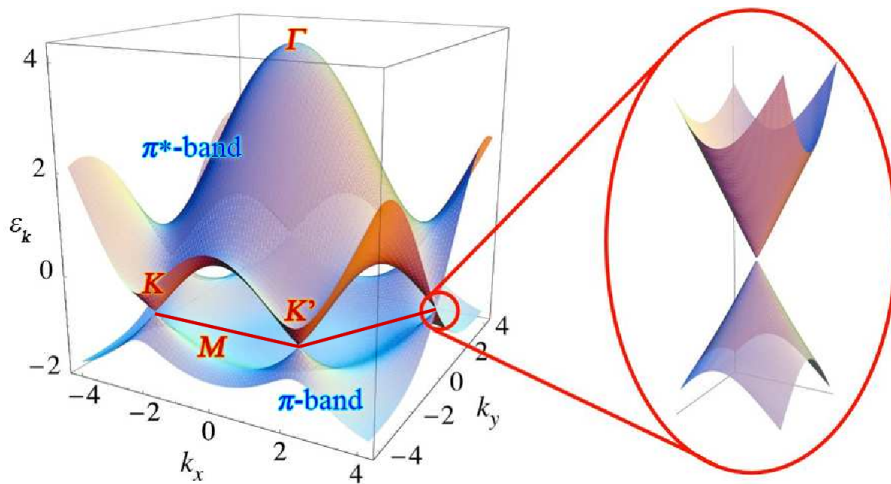


(a) Ívkisüléses módszerrel készített egyfalú szén-nanocsövek átmérőjének eloszlása[5]

(b) A nanocsövek másodlagos, úgynevezett köteg szerkezete[6]

1.1.5. ábra

ahol a_{C-C} a szénatomok közötti kötéstávolság, amely nanocsövek esetén $a_{C-C} = 1.44 \text{ \AA}$. Az *arc-discharged* (ívkisülés közben keletkező) készítési módszerrel, amellyel az általunk vizsgált szén-nanocsövek készültek, nem lehetséges egyetlen (n,m) index párból álló mintát készíteni, a tapasztalat szerint a mintákban a szén nanocsövek átmérőjének eloszlása $\sigma = 0.1 \text{ nm}$ szórású Gauss-eloszlást követ, melyet az (1.1.5. a) ábra) szemléltet. A nanocsövek másodlagos szerkezetét a Van der Waals erők alakítják ki amelyeknek hatására a nanocsövek kötegekbe rendeződnek, egy ilyen kötegről készült elektronmikroszkópos képet mutat az (1.1.5. b) ábra). A nanocsövek sáv szerkezetét is a grafénból lehet származtatni a zónahajtogatás módszerével, ezt az (1.1.6. ábra) mutatja.



1.1.6. ábra. A grafén sáv szerkezete

1.2. Spinek viselkedése mágneses tér jelenlétében

Az ESR 1944-es felfedezése óta alkalmazott módszer a biológiai és kémiai rendszerek vizsgálatára.[18] A módszer sikeresnek bizonyult a szabad gyökök és a vezetési elektronok kimutatásában, ilyen módon számunkra is hasznos információkat szolgáltat a mintáinkról. A módszer a Zeeman-effektuson alapul, melynek következményeként mágneses térben a független mágneses momentumok eredetileg degenerált energiaszintjei felhasadnak. A rendszer energiaszintjeinek felhasadása a következő képpen alakul:

$$\Delta E = -\gamma\hbar B_0. \quad (1.2.1)$$

Ahol B_0 a külső sztatikus mágneses tér, $\gamma = g_J\mu_B/\hbar$ a giromágneses együttható. Az impulzusmomentum időfejlődése a kvantummechanika alapján az alábbi módon értelmezhető:

$$\frac{d\langle\mathbf{J}\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}_{\text{ext}}, \mathbf{J}]\rangle = \gamma\langle\mathbf{J}\rangle \times \mathbf{B}_0. \quad (1.2.2)$$

A mérések során átmeneteket szeretnénk megfigyelni, melyeket külső perturbáló térrel hozhatunk létre. Ez esetünkben lineárisan polarizált, adott frekvenciájú elektromágneses hullámok lesznek. A továbbiakban kihasználjuk, hogy lineárisan polarizált, B_x mágneses tér felírható egy jobbra-, illetve balra forgó mágneses tér szuperpozíciójaként. Átmenetek esetén a Larmor-precesszióval ellentétes irányban forgó komponens hatása elhanyagolható. Egy jobbra forgó perturbáló tér legyen $\mathbf{B}_R = B_1(\cos(\omega_z t)\mathbf{e}_x - \sin(\omega_z t)\mathbf{e}_y)$. Felhasználva, hogy $\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{J}$ az időfejlődést az alábbi módon írhatjuk:

$$\frac{d\langle\boldsymbol{\mu}\rangle}{dt} = \langle\boldsymbol{\mu}\rangle \times \gamma(\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_R). \quad (1.2.3)$$

Ezt átranzformálva az együttforgó koordinátarendszerbe, az alábbi differenciálegyenlethez jutunk:

$$\frac{\partial\langle\boldsymbol{\mu}\rangle}{\partial t} = \langle\boldsymbol{\mu}\rangle \times [\mathbf{k}(\gamma B_0 + \omega_z) + \gamma B_1\mathbf{e}_x]. \quad (1.2.4)$$

A kapcsos zárójelben szereplő mennyiséget *szokás effektív mágneses tér*-nek nevezni. A fenti összefüggés relaxációmentes esetre érvényes, ha a relaxációt is figyelembe akarjuk venni, akkor a $\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu}/V$ mágnesezettséget bevezetve a rendszert a Bloch-egyenletek [20] írják le:

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (1.2.5)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_x - \frac{M_x}{T_2}, \quad (1.2.6)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_y - \frac{M_y}{T_2}, \quad (1.2.7)$$

ahol $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}'_R$, itt \mathbf{B}'_R a momentummal együtt forgó koordinátarendszer beli reprezentációja \mathbf{B}_R -nek. M_0 az egyensúlyi mágnesezettség, T_1 a spin-rács relaxációs és T_2 a spin-spin relaxációs idő. A kétfajta relaxáció bevezetését a különböző fizikai folyamatok indokolják. Az egyenleteket megoldva a B_R -rel együtt forgó rendszerben a tranziensek

elhagyásával:

$$M'_x = B_1 T_2 \frac{\omega_0 \chi_0}{\mu_0} \frac{T_2(\omega_0 - \omega)}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (1.2.8)$$

$$M'_y = B_1 T_2 \frac{\omega_0 \chi_0}{\mu_0} \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}. \quad (1.2.9)$$

Itt $\chi_0 = \frac{\mu_0 M_0}{B_0}$ a sztatikus spin-szuszeptibilitás, ω_0 pedig az átmeneti frekvencia. A laboratóriumi rendszerbe visszatérve a mágnesezettséget, az egyszerűség kedvéért komplex alakban írjuk fel:

$$\widehat{M}_x = M'_x e^{i\omega t} + M'_y e^{i(\omega t + \pi/2)}. \quad (1.2.10)$$

Az x irányú mágnesezettséget a fentebbi kifejezés valós része adja meg. Hasonló módon bevezethetjük a komplex mágnesez teret és ennek linearitását kihasználva definiálhatjuk a dinamikus komplex spin-szuszeptibilitást:

$$\widehat{\chi} = \mu_0 \frac{\widehat{M}_x}{\widehat{B}_x} = \chi' - i\chi''. \quad (1.2.11)$$

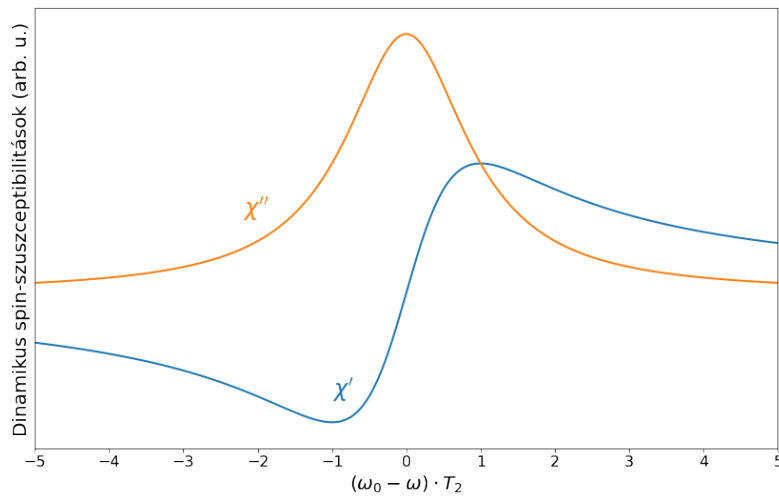
Ennek valós részét diszperziós, imaginárius részét abszorpciós válasznak nevezzük. Ezek a következő módon írhatóak:

$$\chi' = T_2 \frac{\omega_0 \chi_0}{\mu_0} \frac{T_2(\omega_0 - \omega)}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (1.2.12)$$

$$\chi'' = T_2 \frac{\omega_0 \chi_0}{\mu_0} \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (1.2.13)$$

Méréseink során az abszorpciós részt detektáljuk. Érdeemes megjegyezni, hogy a ha nincs telítés csak akkor igazak ezek az összefüggések; ekkor lineáris válasz tartományában vagyunk és a két komponens Kramers-Kronig párt alkot így nem is kell mindkét komponenszt mérni, mert azok redundánsak. Amennyiben telítődés lép fel, a fenti összefüggéseket egy szaturációs faktorról szükséges kibővíteni. Mivel sem az (??) egyenletben, sem az (1.2.13) egyenletben nem jelenik meg T_1 , ezért ezt a mennyiséget nem lehet ilyen módon közvetlenül mérni.

Az alábbi ábra a diszperziós, illetve abszorpciós választ mutatja:



1.2.1. ábra. A dinamikus spin-szuszeptibilitás képzetes (χ''), valamint valós része (χ').

1.3. A Raman-spektroszkópia alapjai

A Raman-spektroszkópia [16] széles körben alkalmazott roncsolásmentes optikai módszer, amely hasznos információt szolgáltat az anyag rezgési- és elektronikus tulajdonságairól. A szén nanocsövek Raman-aktivitása igen magas, ezért ezen anyagok vizsgálatára a módszer kiválóan alkalmas. A vizsgálathoz nem szükséges különösebb preparáció, azokat kvarcüveg mintatartókban gond nélkül el lehetett végezni a méréseket. A kvarc a mérések során adhat egy jellegtelen, nem rezonáns háttérrel, de ez nem zavarja jelentősen vizsgálatainkat.

A fotonok az anyaggal alapvetően kétféle képpen tudnak kölcsönhatni: vagy elnyelődnek, vagy szóródnak. A Raman-spektroszkópia során mi a rugalmatlanul szórt fotonokat vizsgáljuk. A módszer hatékonysága az alkalmazott fény frekvenciájának negyedik hatványával arányos, valamint érdemes megjegyezni, hogy a mérés értékelhetőségének feltétele a monokromatikus fényforrás használata.

Raman szórás során a beeső foton polarizálja az elektronfelhőt és ezáltal létrehoz egy rövid életű (virtuális) gerjesztett állapotot. Amennyiben a folyamatban csak az elektronfelhő vesz részt, akkor a szórás rugalmasnak tekinthető, ezt Rayleigh-szórásnak nevezzük. Számunkra jóval érdekesebb eset, ha az atommagok is részt vesznek a folyamatban rezgések formájában, ugyanis ilyenkor jelentős energiaváltozást tapasztalhatunk, azaz a rugalmatlan lesz a szórás, ezt nevezzük Raman-szórásnak. Megjegyzendő, hogy az ilyen típusú szórások száma a beérkező fotonok számánál nagyságrendekkel kisebb.

A folyamatot egy klasszikus képből kiindulva igyekszünk először modellezni.[17] Legyen egy kétatomos molekula polarizálhatósága α_0 , amire külső $\mathbf{E}(\omega)$ térrel hatva az alábbi dipólmomentum alakul ki:

$$\mathbf{P}(\omega) = \alpha_0 \mathbf{E}(\omega). \quad (1.3.1)$$

Ez a dipólmomentum lesz majd a keletkező elektromágneses hullámok forrása. Az Ω körfrekvenciával rezgő molekula atomjai között a távolság periodikusan változik, ezért annak polarizálhatósága is időben változik, amelyet az alábbi módon írhatunk le:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(\Omega t). \quad (1.3.2)$$

Ebben az esetben harmonikusan változó elektromos teret feltételezve a dipólmomentum:

$$\mathbf{P}(\omega) = (\alpha_0 + \alpha_1 \cos(\Omega t)) \mathbf{E}_0 \cos(\omega t). \quad (1.3.3)$$

Ezt a formulát átalakítva trigonometrikus azonosságok felhasználásával a következő alakra jutunk:

$$\mathbf{P}(\omega) = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{\alpha_1 \mathbf{E}_0 \cos((\omega + \Omega)t)}{2} + \frac{\alpha_1 \mathbf{E}_0 \cos((\omega - \Omega)t)}{2}. \quad (1.3.4)$$

Mint az látható a kifejezés szétesett három tagra, amelyeknek nevei rendre: Rayleigh-, anti-Stokes-, Stokes-folyamat. Itt megjegyzendő, hogy szilárd testek esetén a fononok veszik át majd a rezgő részecskék szerepét.

A beérkező és a visszaszóródó fotonok leírását érdemes kvantummechanikai tárgyalásmódban vizsgálnunk, melyekre teljesül az energia- és impulzusmegmaradás:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega, \quad (1.3.5)$$

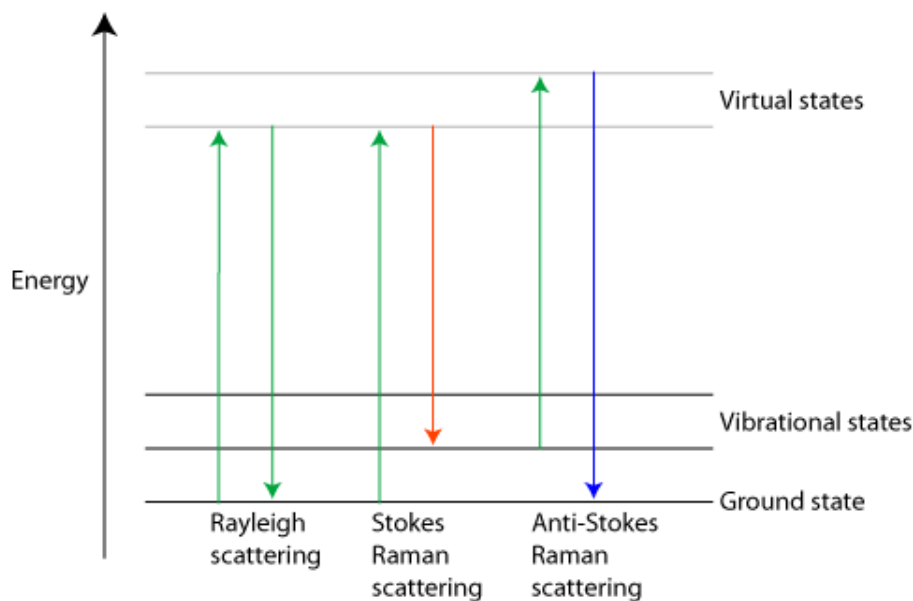
$$\hbar\mathbf{k}_i = \hbar\mathbf{k}_s \pm \hbar\mathbf{q}. \quad (1.3.6)$$

Itt i a beeső, s a szóródott, $\hbar\mathbf{q}$ a fononok által átadott vagy elvitt impulzus, Ω pedig a keltett rezgés körfrekvenciája. 180° -os szórást feltételezve (az általunk használt reflexiós geometriában) q maximális értékéről az alábbiakat mondhatjuk el:

$$q_{\max} = k_i + k_s \approx 2k_i, \quad (1.3.7)$$

ahol a közelítés azért tehető meg, mert szórásban csak a Brillouin-zóna méretéhez képest kis q értékű fononok vehetnek részt. Mivel k_i értéke jellemzően $10^{-5} \frac{1}{\text{cm}}$ nagyságrendbe esik, ezért csak a Brillouin-zóna közepéről lehetséges a fononszórás, azaz $q \approx 0$.

Raman szórás során, szobahőmérsékleten, jellemzően alapállapotban található a molekulák nagy része. A folyamat során a molekula gerjesztett állapotba kerül, tehát a foton energiája és ezáltal hullámszáma csökken, ez a *Stokes-folyamat*. A hőmozgás révén azonban egy kis hányada a szóró molekuláknak gerjesztett állapotban tartózkodik. Ezek a szórás után alapállapotba kerülnek, azaz a foton energiája és hullámszáma nő, ezt a folyamatot *anti-Stokes* folyamatnak nevezzük, ahogyan a klasszikus képen is láttuk. Az egyes folyamatok szemléltetésére szolgál az 1.3.1. ábra.



1.3.1. ábra. A Rayleigh- és Raman szórási folyamatokat szemléltető ábra. [8]

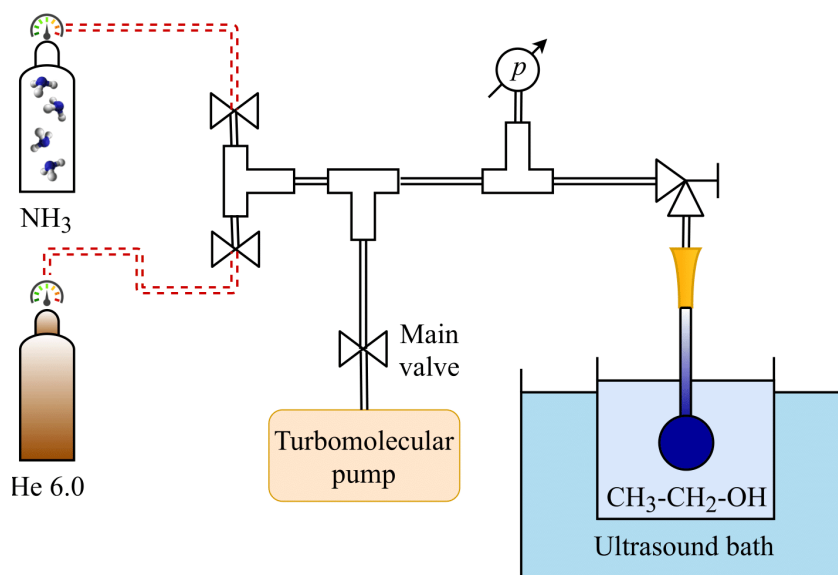
A különböző szórások aránya Bose-statisztikából vezethető le, ez magas hőmérsékleten sorfejtve vezető rendben:

$$\frac{N_e}{N_b} = \frac{d_e}{d_b} \exp\left\{-\frac{E_e - E_b}{k_B T}\right\} \quad (1.3.8)$$

ahol b az alapállapotot, míg e egy gerjesztett állapotot jelent. A képletben megjelenő d a degeneráció fokát jelöli. A gyakorlatban nem a visszaszóró foton hullámhosszát szokás megadni, hanem a gerjesztő forrástól való eltérést.

2. Kísérleti módszerek

2.1. Mintakészítés



2.1.1. ábra. A mintakészítés során alkalmazott elrendezés

A mintakészítés első lépéseként 4 – 6 mg nanocsövet lombikban végződő kvarcüveg csőbe helyeztem, majd ezt vákuumszivattyúra helyezve fűtöttem 500 °C-on egy órán keresztül. Erre a lépésre azért volt szükség, hogy a nanocsövek víz és oxigéntartalmától megszabaduljunk. Ezek után a mintát levegővel való érintkezéstől behelyeztem az inert gázzal töltött fülkébe (továbbiakban dry-box). A dry-boxban 1 – 6 mg fémes nátriumot adtam a mintához, ügyelve arra, hogy oxidált nátrium ne kerüljön hozzá, majd ismét lezárva azt visszaszereltem a vákuumrendszerre. A vákuumrendszert lezártam, így elválasztva a szivattyúról és ammóniát engedtem a mintára, ügyelve arra, hogy folyékony nitrogén segítségével a cső végén lévő lombikban azonnal lefagyasszam, ugyanis az ammónia gáz képes reakcióba lépni az alkálival. Ezek után előre –60 °C-ra hűtött etanolos edénybe helyeztem a mintát, majd ez alá ultrahangos kádat amely a kevergetés funkcióját látta el, ezzel segítve a nátrium beépülését a nanocső kötegekbe. Ezek után a mintát 30 percen keresztül kevergettem, végig ügyelve arra, hogy az ammónia hőmérséklete forráspont közeli legyen (ez a gyakorlatban –55 °C és –45 °C közötti hőmérsékletet jelentett).

A módszer azon alapul, hogy a folyékony ammónia önionizált állapotban van (hasonlóan a vízhez), azaz

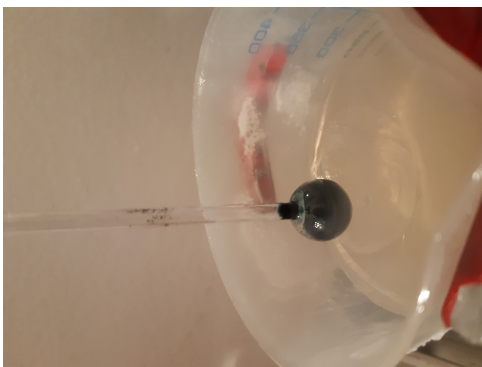


Ha ilyenkor alkáli fémet adunk a rendszerhez (az alkáli fémek elektronegativitása jellemzően igen alacsony), akkor az oldat ionizálja az alkáli fémet és elektront ad az ammóniának (Az alkáli jelöljük M_{alk} -al):



Az alkáli ionok a folyadékban be tudnak diffundálni a fogadó anyagba (jelen esetben a szén nanocső kötegekbe). A folyamat végeztével az ammónia visszaadná az elektront, de ezt jellemzően nem az alacsony elektronegativitású alkáli veszi fel, hanem a fogadó anyag.

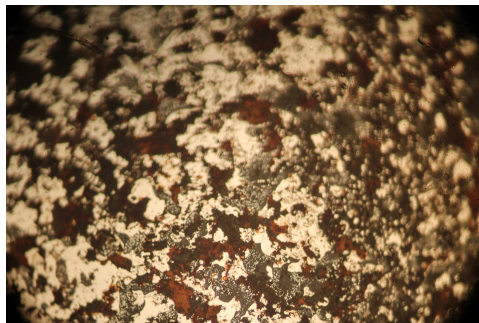
A folyamat során fémes nátriumot használtam adalékoló anyagként és K-30 sorozatú (NanoCarb Lab) SWCNT nanocsöveket alkalmaztam fogadó anyagként. Érdeemes megemlíteni, hogy ezen nanocsövek készítése során Ni:Y katalizátort alkalmaztak, amely miatt a Ni a csövek végére tapad és a készítés után is ott marad. A folyamat végeztével az ammóniát lassan elforraltam és a főcsap megnyitásával eltávolítottam a rendszerből. Ezek után a mintát utólagos hőkezelésnek vetettem alá, hogy a bent maradt ammóniát és a felesleges nátriumot eltávolítsam a mintából, ugyanis a felesleges nátrium fémtüköröt alkotott a minta felületén és ez a fémes nátrium nagyban zavarná a mintán végzett vizsgálatokat. Megjegyzendő, hogy az utólagos hőmérsékletet alacsonyabb, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten végeztem, ugyanis a dópolt nanocsövek érzékenyek a hőmérsékletre, de a tapasztalat szerint ezen a hőmérsékleten még nem deinterkalálódnak, viszont ez a hőmérséklet már elég magas ahhoz, hogy a felesleges fémes nátriumot kifűtsük a rendszerből. Az utólagos hőkezelés végeztével a mintát hegesztéssel zártam le és választottam le a vákuumrendszeréről. A dópolás sikerességéről az első árulkodó jel, hogy színes, jellemzően sárgás-vöröses és kékes részek jelentek meg.



(a) A minta az ammónia szintézis alatt. A sötétkéék folyadék a folyékony ammónia benne az oldott nátriummal.

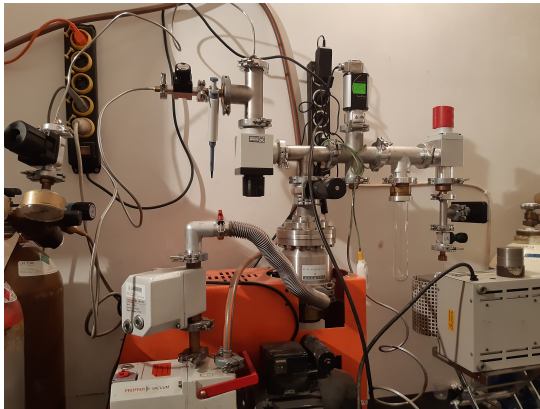


(b) A minta a szintézis végeztével az ammónia elforralása után. Jól látható a kialakult nátriumtükör, amely zavarja a méréseket, ezért indokolt az utólagos hőkezelés



(c) A kész minta mikroszkóp alatt. A vöröses részek erősen dópoltak.

Az alábbiakban pár képen szeretném illusztrálni a mintakészítés során alkalmazott eszközöket valamint a mintakészítés folyamatát.



(a) A mintakészítés nagyrésze a vákuumrendszeren zajlik, hiszen a nátrium levegőérzékeny.



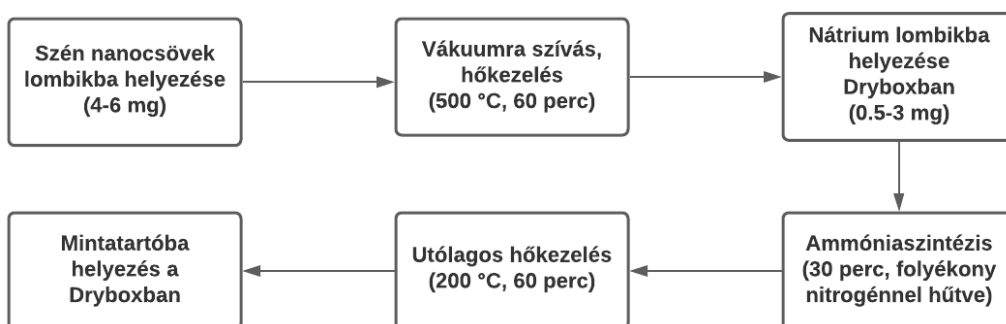
(b) A nátrium hozzáadása a mintákhoz a dry-boxban történik.



(c) Az interkaláció megkezdése előtt az alkoholt le kell hűteni fagyáspontig, hogy a rendszerbe engedett ammóniát azonnal meg tudjuk fagyasztani, majd cseppfolyósan tudjuk tartani.

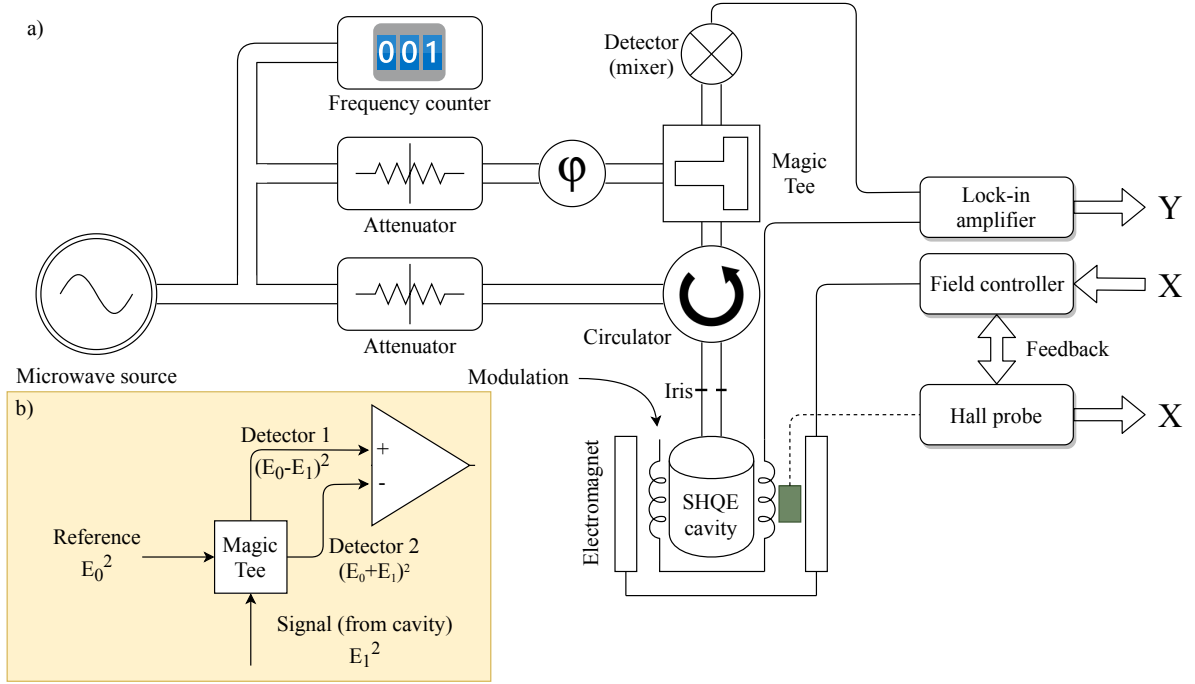


(d) Az ammóniaszintézis során a rendszert folyamatosan folyékony nitrogénnel hűtöttem, emellett folytonos kavargatással gondoskodtam az egyenletes hőmérsékleteloszlásról



2.1.2. ábra. A mintakészítés folyamatát tömören bemutató folyamatábra

2.2. Elektronspin-rezonancia



2.2.1. ábra. a.) A mérések elvégzése során alkalmazott Bruker Elexsys E500 X-sávú ESR spektrométer sematikus vázlata. b.) a Magic Tee kinagyítva [25].

Az elektron spin rezonancia vizsgálatokat (továbbiakban ESR) egy Bruker Elexsys E500 X-sávú ($\sim 0.3 T$, $9.4 - 9.8 \text{ GHz}$) spektrométerrel végeztem el. A beérkező mikrohullámot a berendezés három részre választja: egy ág szolgál a frekvenciaszámlálásra, a második ág szolgáltatja a referenciajelet, a harmadik jelet pedig egy cirkulátoron keresztül továbbítjuk az üreg felé. A második és a harmadik ágon attenuátor található, amelynek segítségével $0.207 \mu\text{W} - 207 \text{ mW}$ között szabályozható a mikrohullám teljesítménye. Az üregbe jutó mikrohullám hatására állóhullámok alakulnak ki abban. Az abszorpció maximumát, azaz azt az állapotot amikor az üreg kritikusán csatolt az írisz állításának segítségével érjük el. Az üregről reflektált jel erőssége a minta szuszceptibilitásától függ:

$$\delta E = \delta E_0 e^{i(\omega t + \varphi)} = c B_1 (\chi' - i\chi'') V e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (2.2.1)$$

itt c egy konstans, $E_0 e^{i(\omega t + \varphi_0)}$ a referenciajel, valamint V a teljes térfogatot jelöli. A detektoron érzékelt intenzitást a következőképpen írhatjuk fel:

$$I_{\text{det}} \sim |E + \delta E|^2 \approx E_0^2 + 2E_0 B_1 V (\chi' \cos(\varphi - \varphi_0) + \chi'' \sin(\varphi - \varphi_0)) \quad (2.2.2)$$

Amennyiben χ'' -re akarunk maximális erősítést kapni akkor célszerű a fázist $\varphi = \varphi_0 + \frac{\pi}{2}$ értékre állítani, ugyanis ilyenkor erre kapunk maximális erősítést. A mérés során a \mathbf{B}_0 sztatikus mágneses tér nagyságát változtatjuk, mivel ennek a változtatása sokkal pontosabb, mint a mikrohullám körfrekvenciájának változtatása, ezért azt állandó értéken tartjuk. Mint az az ábrán is látszik a mérés közben folyamatosan mérjük a mágneses teret egy kalibrált Hall-szonda segítségével. Az egyre növelt mágneses tér mellett mérés-technikai okok (lock-in módszer) miatt alkalmazni érdemes egy nagyfrekvenciás moduláló

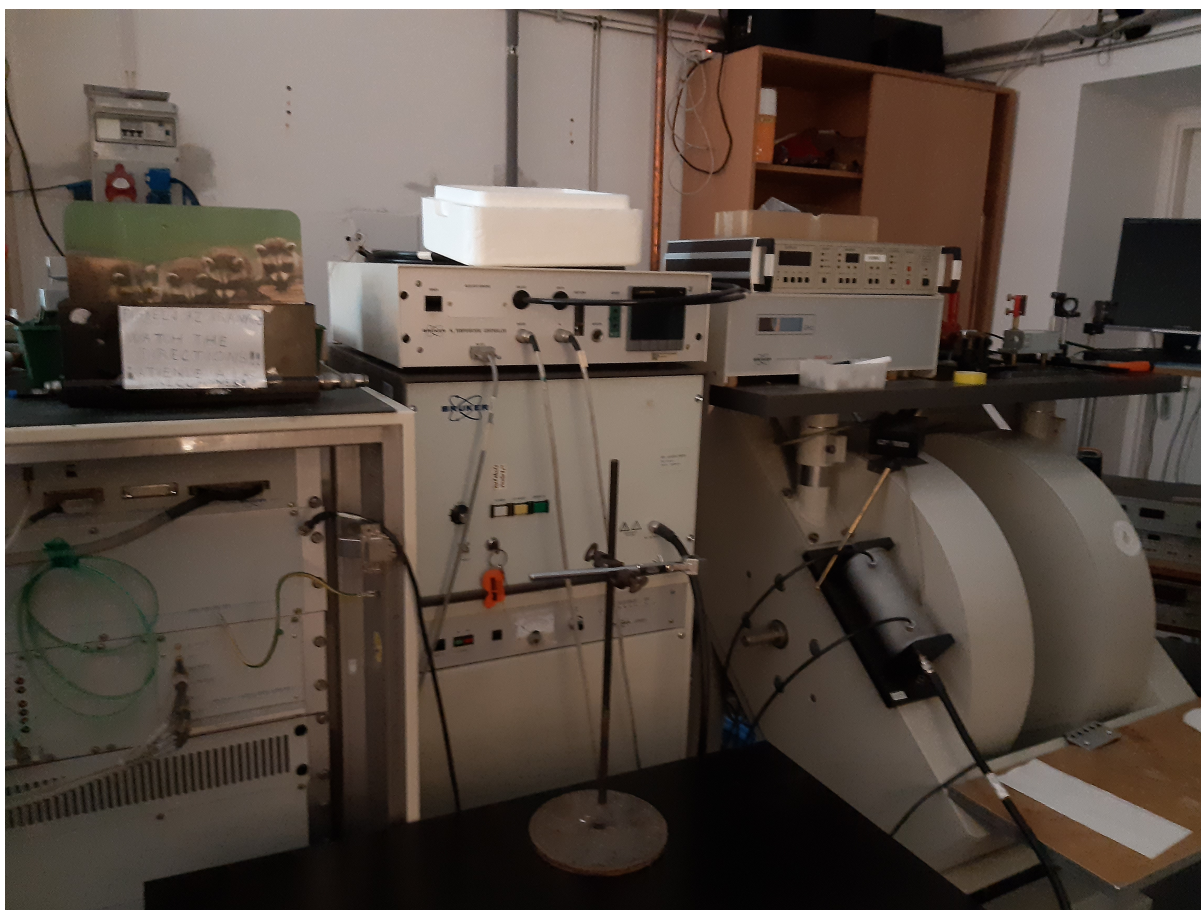
mágneses teret is, melyet \mathbf{B}_{mod} -al jelöltem, s így a mágneses tér szerint a pillanatnyi mágneses tér körül sorba fejtve a detektált intenzitást a következő adódik vezető rendre:

$$\left. \frac{dI_{\text{det}}}{dB} \right|_{B_0} B_{\text{mod}} = \sqrt{P} V B_{\text{mod}} \left. \frac{d\chi''}{dB} \right|_{B_0}. \quad (2.2.3)$$

Ez azt jelenti, hogy a mért jel χ'' mágneses tér szerinti deriváltjával lesz majd arányos.

A skin-effektus következtében a mágneses tér behatolási mélysége fémekbe véges, emiatt a kapott jel nem egy derivált Lorentz-görbe lesz, hanem egy úgynevezett *Dyson-görbe* deriváltját látjuk majd [19]. Szerencsére a mi mintánk végső soron egy porózus anyag lett és ilyen anyagok esetén (amennyiben a tipikus szemcseméret kisebb mint a behatolási mélység) a Dyson-görbe jól közelíthető egy fáziseltolt abszorpciós és diszperziós Lorentz-görbe összegével.

$$f_{\text{Dyson}} \approx \chi' \sin(\varphi) + \chi'' \cos(\varphi) \quad (2.2.4)$$



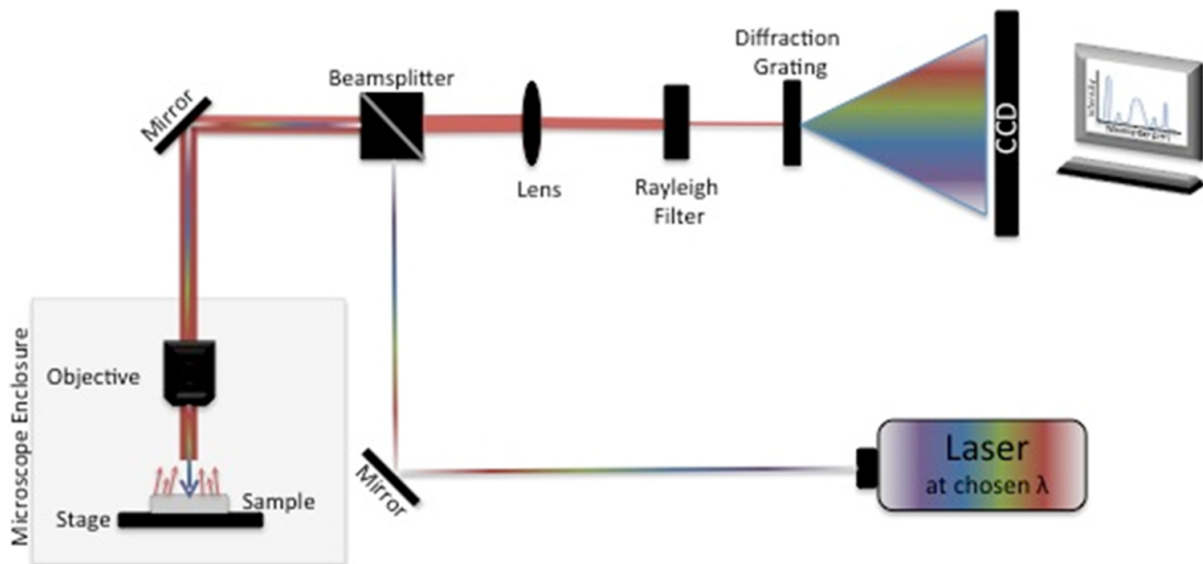
2.2.2. ábra. A méréseket a képen látható ESR-spektrométer segítségével végeztük el.

2.3. Raman-spektroszkópia

Mintáinkon két helyszínen végeztünk méréseket Raman-spektrométer segítségével, ezek egyike a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyés- és Biomér-

női karja alá tartozó Marosi György vezette *Gyógyszer-, Környezeti- és Biztonságtchnológiai Anyagok Kutatócsoportjának* laboratóriuma, a másik helyszín a Wigner Fizikai kutatóközpontban Veres Miklós *Nanoszerkezetek és alkalmazott spektroszkópia csoportjának* laboratóriuma volt. Segítségüket ezúton is szeretném megköszönni.

Mindkét helyszínen hagyományos Raman-spektrométereken végeztük el a mérést mintáimon. A BME-n egy *Horiba Jobin-Yvon*, a Wigner kutatóintézetben pedig egy *Renishaw* gyártmányú spektrométert használtunk a minták vizsgálatához.



2.3.1. ábra. Raman-spektroszkóp sematikus felépítése [9]

A mérés során egy keskeny sávszélességű lézert alkalmazunk, amelyet próbálunk minél monokromatikusabbá tenni. A fotonok a rendszerbe egy periszkórendszeren keresztül jutnak, illetve a bejövő fotonok áthaladnak egy attenuátoron, amely segít elkerülni a minta kiégetését. Ezek után egy nyalábosztó két részre választja a sugarat: az egyik része a nyalábnak egy mikroszkópon keresztül érkezik meg a mintához. A szórt fényt a nyalábosztón keresztül újra összegyűjtjük és egy Rayleigh-filterrel kiszűrjük a prompt visszavert fotonokat, így csak a Raman-szórás elszenvedő fotonok jutnak el a CCD detektorhoz. Méréseink során mindkét helyen 532 nm hullámhosszú lézert használtunk.

3. Eredmények

3.1. Mintakészítés optimalizációja

A mintakészítést minden esetben a 2.1 alfejezetben leírtak szerint végeztem el. Az első minták esetén magasabb nátrium-mennyiséget alkalmaztam, majd az első minta befejeztével azt tapasztaltuk, hogy jelentős mennyiségű nátrium ült ki fémes formában a mintatartófalára, ezért elkezdtük növelni az NaC_x sztöchiometriát. Az elkészített minták jellemző paramétereit az alábbi táblázatban foglalom össze:

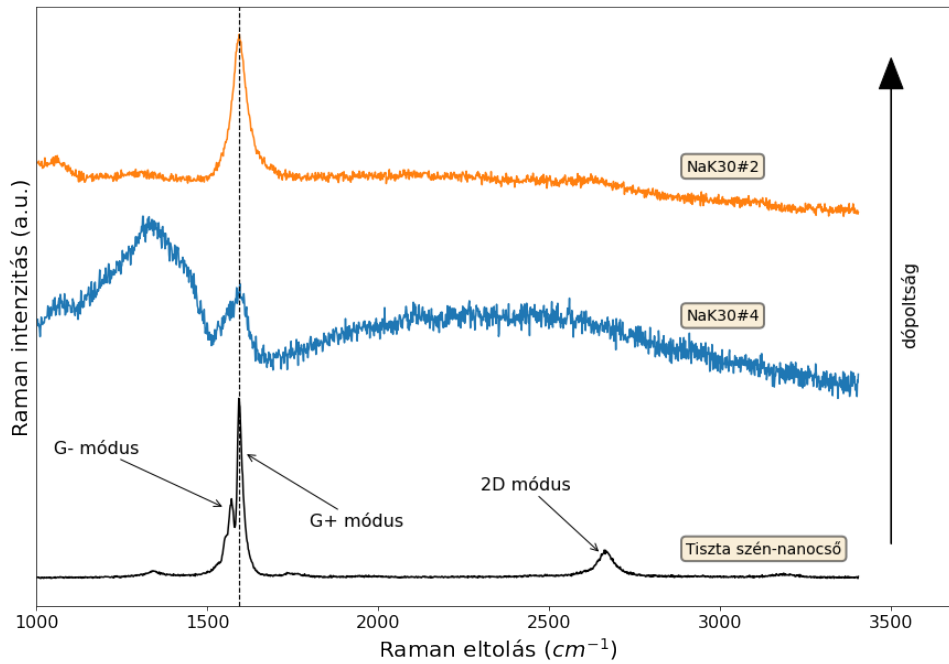
Minta neve	m_{CNT}	m_{Na}	sztöchiometria
NaK30#1	5,3	5,5	1,84
NaK30#2	5,3	4,9	2,07
NaK30#3	5	5	1,91
NaK30#4	5,2	4,6	2,16
NaK30#5	4,50	2,40	3,59
NaK30#6	4,9	1,7	5,52
NaK30#7	5,7	2,5	4,36
NaK30#8	5,2	1	9,95
NaK30#9	5,8	1	11,1
NaK30#10	5,6	1,4	7,66
NaK30#11	5,7	1,3	8,39
NaK30#12	6,4	1,4	8,75

1. táblázat. A minták kezdeti paramétereit tartalmazó táblázat. A második oszlopban a kiindulásnál a mintatartóba behelyezett szén-nanocsövek tömegét tüntettem fel, a harmadikban a nátriumét.

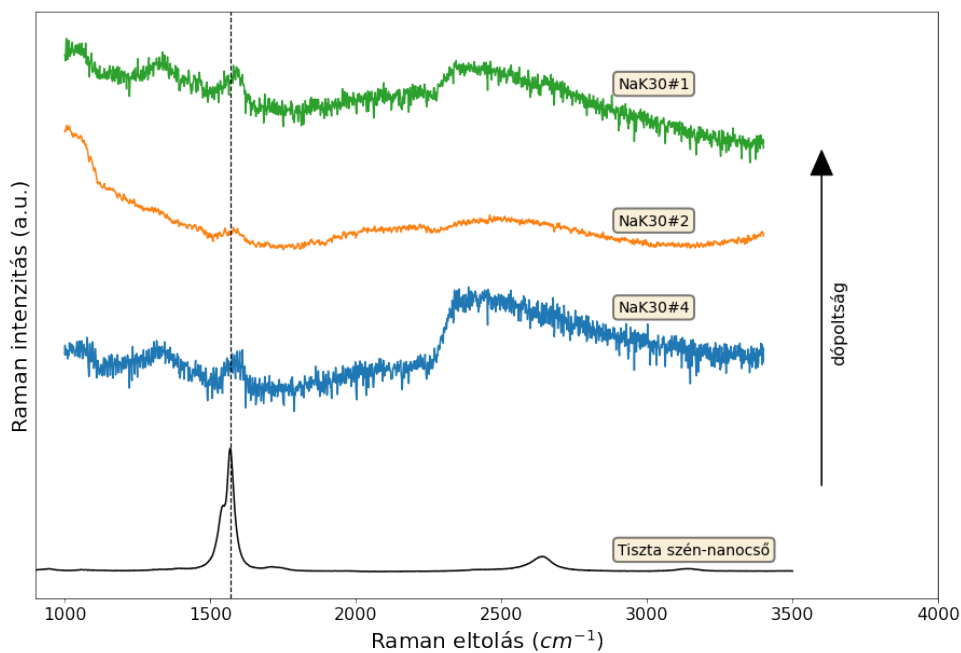
Az anyagot folyékony ammóniás szintézissel tudomásunk szerint mi állítottuk elő először, és végeztünk rajta vizsgálatokat. A továbbiakban a minták első oszlopban leírt kódneveit használom és ezek karakterizálása a célom. A karakterizáláshoz alapvetően két kísérleti módszert alkalmaztam, a későbbiekben terveink között szerepel az anyag egyéb módszerekkel való vizsgálata, mint például a mikrohullámú ellenállásmérés, vagy a röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás.

3.2. Új vezetési elektronok hatása a rezgési módusokra

A 2.3 alfejezetben leírtak szerint a méréseinket két külön helyszínen végeztük, ahová mintákat küldtünk fel és ezeket több pontban vizsgáltattuk. Referenciaként lemértük a tiszta szén-nanocsövek spektrumát, valamint természetesen megvizsgáltuk a kész mintáinkat is. A mintákról több pontban készítettünk felvételeket, hiszen a készített anyagban jelentős inhomogenitások lehetnek jelen. A különböző pontokon végzett mérések közül egy azonos minta esetén a legjobban sikerült spektrumot ábrázoltuk. Ezt az alapján határoztam meg, hogy az egy módus egybeolvadt G módus mely spektrumon kivehető a legjobban. Mérési eredményeimet az alábbi ábrákon mutatom be.



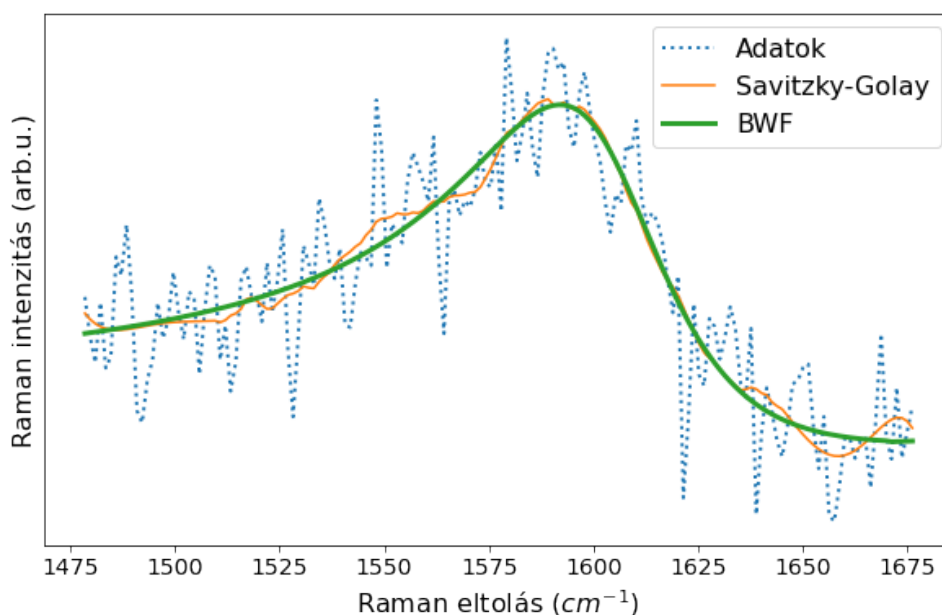
3.2.1. ábra. A Wigner Fizikai Kutatóközpontban végzett mérések eredménye



3.2.2. ábra. A Budapesti Műszaki- és Gazdaságtudományi Egyetemen végzett mérések eredménye

Mindkét helyszínen végzett mérések esetén a dópolatlan szén-nanocsövek esetén jól felfedezhetőek az egyfalú szén-nanocsövek raman spektrumainak karakterisztikus jellemzői, a felhasadt G módus, amely annak következménye, hogy az egyik irányban van transzlációs szimmetria, de a másik irányban, ahol fel vannak csavarva a csövek csak diszkrét szimmetria van jelen. További karakterisztikus jellemző a $2D$ módus jelenléte. Ezeket

a módusokat a 3.2.1 ábrán be is fel is tüntettem, ugyanis a Wigner Fizikai Kutatóközpontban végzett mérések során jól látszik a G módus felhasadása, míg az egyetemünkön végzett mérések során ezen jellemző jelenléte nem annyira szembeűnő. A dőpolt minták spektrumán kivehető, hogy a a dőpolttság növelésével a $2D$ módus kiszélesedik, majd eltűnik, valamint, hogy a $G+$ és $G-$ csúcsok egybeolvadnak és kiszélesednek. A közepes frekvenciájú régióban megfigyelhetőek módusok, ezek kialakulhatnak amiatt, mert a dőpolás során a nanocsővek eredeti szimmetriája sérül az alkáli atomok interkalációja során. Az egybeolvadt G -módus Fano-jelalakkal illeszthető, a jelek zajossága miatt az adatokat Savitzky-Golay filter segítségével simítottam, annak érdekében, hogy az illesztést lehetőség szerint minél kisebb hibával tudjam elvégezni.

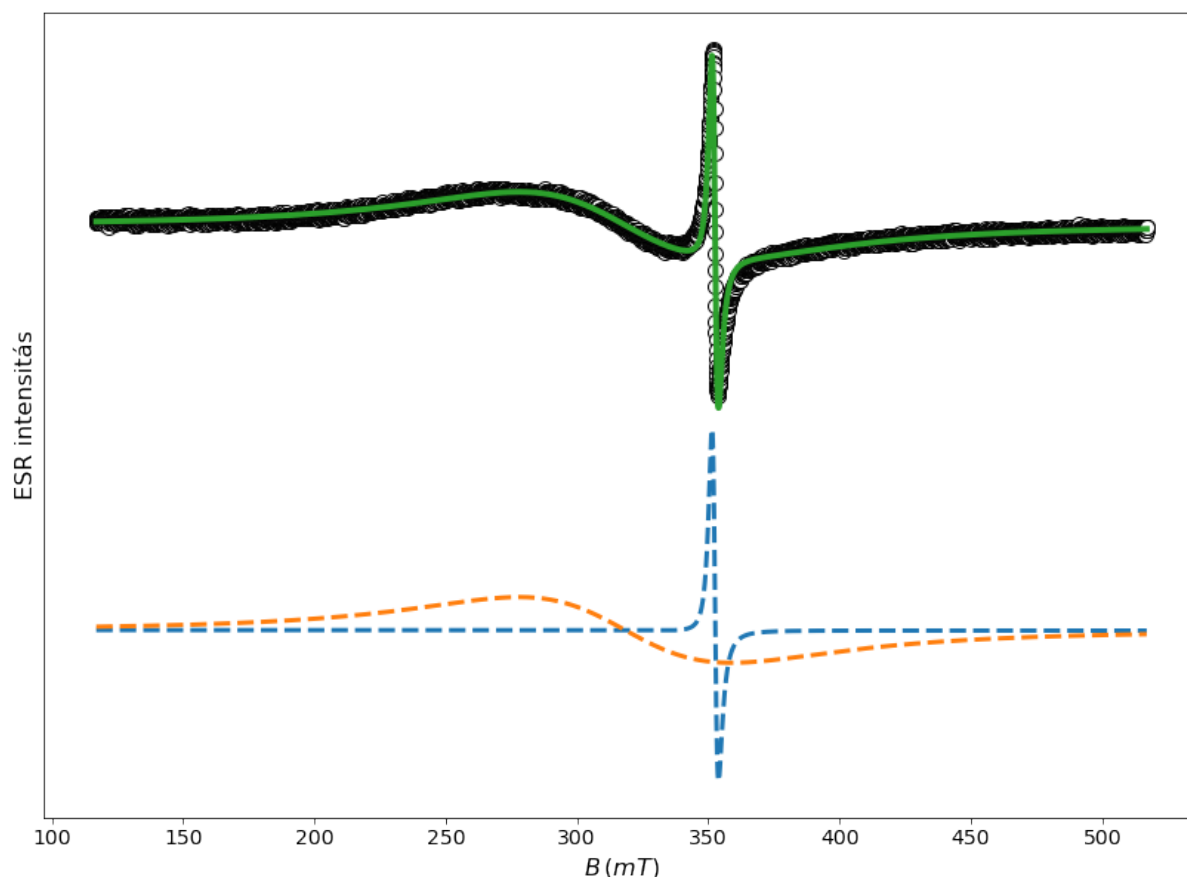


3.2.3. ábra. Az egybeolvadt G -módus illesztése Fano-jelalakkal az NaK30#1 minta estén. Az illesztés kisebb hibával való elvégzésének érdekében a nyers adatokat Savitzky-Golay filter segítségével „simítottam”.

Az illesztés paramétereiből kiderül, hogy a $G+$ -módus eredeti 1592 cm^{-1} rezonanciájának helye enyhén eltolódik 1603 cm^{-1} -re. A nanocsővek felé való elektron transzfer a Breit–Wigner–Fano jelalak asszimetriájával mérhető, amely $1/q = -0.38$, amely értéke hasonló az irodalomban található értékhez ($1/q = -0.35$) [26].

3.3. Vezetési elektronok vizsgálata ESR módszerrel

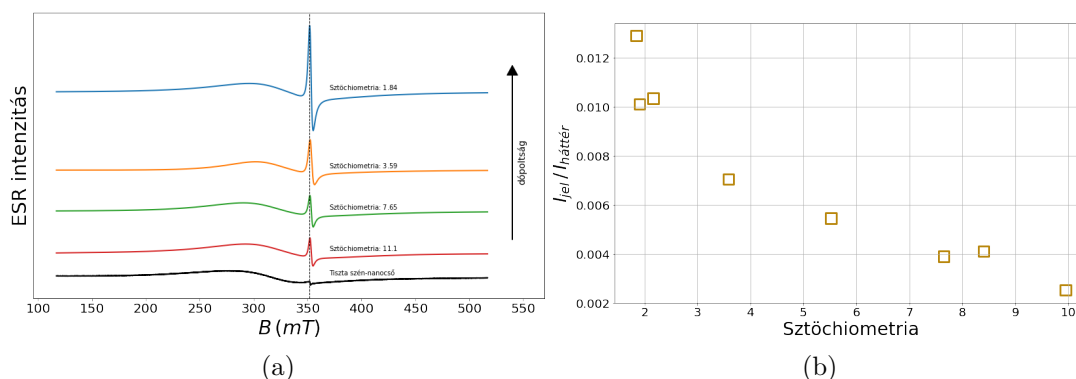
A minták új, tiszta kvarccsőbe helyezését követően az anyagot ESR-spektrométer segítségével karakterizáltam, ugyanis az elméleti bevezetőben leírtaknak megfelelően a módszer alkalmas a vezetési elektronok vizsgálatára azok spinjén keresztül. Minden egyes mintáról először egy szélessávú ESR spektrumot készítettem, annak érdekében, hogy a referenciaként alkalmazott tiszta szén-nanocsöveken végzett méréssel összevetve kimutassam az interakció során anyagba juttatott vezetési elektronokat. A mért adatokat első közelítésben a széles tartományon végzett mérés esetén két derivált Lorentz-görbe összegével illesztettem meg, egy ilyen megillesztett görbére mutat példát a 3.3.1. ábra.



3.3.1. ábra. Az NaK30#3 minta széles tartományú felvételének megillesztése két derivált-Lorentz-görbe összegével. A többi mintán teljesen hasonló módon végeztük el az illesztéseket.

Az elméleti bevezetőben leírtak szerint a jelek ESR intenzitása arányos a hozzájuk tartozó szuszceptibilitással, így azon keresztül az anyagmennyiséggel. A „dópoltság” mértékére ezáltal következtethetünk olyan módon, hogy a dópolatlan nanocsövekben is felfedezhető egy derivált Lorentz-görbe, amely a nanocsövek készítése során alkalmazott nikkell katalizátorból származik. Ez a jel természetesen az összes minta széles tartományú felvételein felfedezhető, hiszen ez magában a kiindulási anyagban is jelen van. Amennyiben ennek a jelnek az intenzitásával leosztjuk a dópolás során megjelenő jel intenzitását, az arány kapcsolatban lesz az egységnyi anyagba bekerült töltéshordozók számával. Kvan-

titatívan ezzel a módszerrel nem tudjuk megmondani a bekerült töltéshordozók számát, viszont az egyes mintákba beépült extra töltéshordozók számának arányát megmondhatjuk ezzel a módszerrel.



3.3.2. ábra. a.) Az ábrán 4 különböző sztöchiometriával készült minta ESR spektrumára illesztett görbét mutatja, valamint a dópolatlan szén nanocsövek mérése során kapott nyers adatokat. Mindegyik görbe a nikkel-ion háttérből származó jelre van normálva. b.) A dópolás során keletkező jel intenzitásának és a háttérből származó jel intenzitásának az aránya több mintára kiszámítva

A jeleket létrehozó elektronoknak meg lehet ez alapján határozni a g -faktorát. A g -faktor meghatározásához első körben szükségünk van a felhasadt spin állapotok közti energiakülönbség nagyságára, amely a mérés során alkalmazott mikrohullám frekvenciájának ismeretében könnyű szerrel meghatározható, $\Delta E = 6,5435 \cdot 10^{-24}$ J. A felhasadt energiaszintek közti különbség ismeretében a széles háttérből származó jelhez, valamint a dópolás hatására megjelenő keskeny jelhez tartozó g -faktorok az elméleti bevezetőben leírtaknak megfelelően meghatározhatóak, ehhez az illesztések során a Lorentz-görbéhez kapott B_0 paraméterek átlagát használtuk

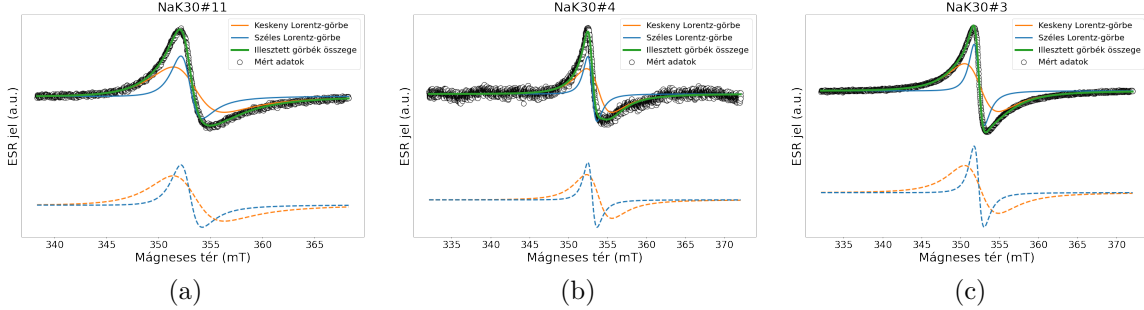
$$g_{\text{széles}} = 2,1819 \quad (3.3.1)$$

$$g_{\text{keskeny}} = 2,0002 \quad (3.3.2)$$

Ezeket az eredményeket érdemes összevetnünk feltételezéseinkkel. A széles jel feltételezésünk szerint a szén-nanocsövek gyártása során használt nikkel katalizátorból származik, a Ni^{2+} g -faktorának irodalmi értéke $\approx 2,2$, amely jó közelítéssel megegyezik a széles görbéhez tartozó g -faktorral, ilyen módon megerősítve felvetésünket. További felvetésünk volt, hogy az interkaláció során az elektron nem a Na^+ -al egyesül újra, hanem a szén nanocsöveken delokalizálódik. Szabad elektron esetén az irodalmi érték $g_e = 2,0023$, amely közel van mérési eredményünkhöz, de valamelyest nagyobb annál. Ez a lefelé tolódás n-típusú dópolás esetén várható.

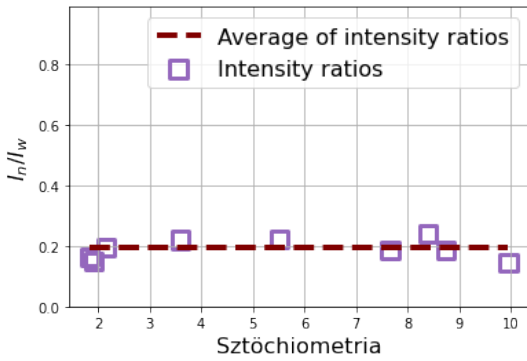
A dópolás során kialakuló jel alaposabb vizsgálatához annak szűkebb környezetén végeztünk méréseket. Ezeket a mérések során a mért sávot 353,3 mT-ra centráltuk és 30 mT-ás sávban végeztük a mérést. Tapasztalataim szerint a kisebb tartományú felvételek során gyűjtött adatokban két különböző félértékszélességű derivált Lorentz-görbe összegével lehet megilleszteni, amely azt jelenti, hogy két különböző fázis van jelen az

anyagban, amelyekben a vezetési elektronok T_2 relaxációs ideje különbözik. Ez feltételezésem szerint valamilyen geometria-indikált jelenséggel lehet kapcsolatban, hiszen az eltérő relaxációs idő származhat eltérő kémiai környezettől. Az alábbi ábrán három eltérő sztöchiometriájú anyagról készült ESR spektrumot mutatok be.



3.3.3. ábra. Három különböző minta szélsávú ESR spektruma. Az esetenként különböző jel-zaj viszonyt a mérőműszer hangolásának különböző pontossága magyarázhatja.

A két fázissal kapcsolatban az egyik legfontosabb vizsgálandó tulajdonság a különböző sztöchiometriákkal készített mintákban a két fázishoz tartozó jelek intenzitásának aránya.



3.3.4. ábra. A keskeny és a széles jelhez tartozó ESR intenzitások arányai.

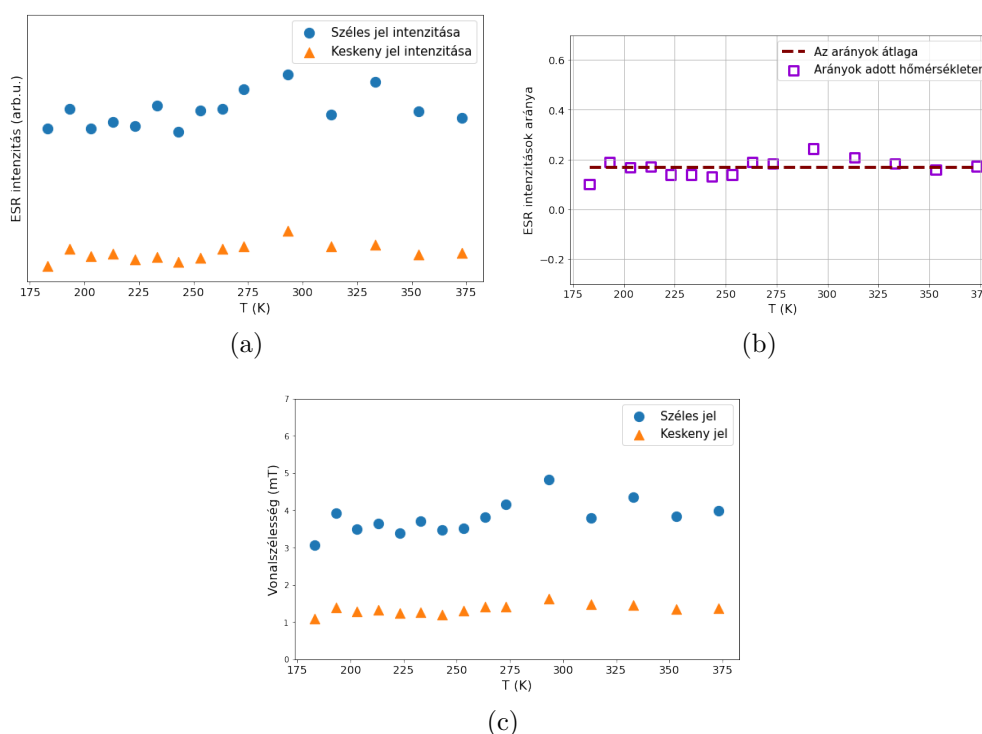
A két fázissal kapcsolatban az egyik legfontosabb vizsgálandó tulajdonság a különböző sztöchiometriákkal készített mintákban a két fázishoz tartozó jelek intenzitásának aránya. Bár az utólagos hőkezelés elsődleges célja a fémes nátrium eltávolítása volt az anyagból, mégis vizsgálandó az a kérdés, hogy nem-e alakultak ki fémes nátrium szigetek az anyagban. Amennyiben ez így volna, úgy a sztöchiometria növelésével az intenzitások arányai megváltoznának, hiszen több nátrium kezdetibehelyezése esetén, több maradna „felesleges”, amely nem tud beépülni és az azonos körülmények között végzett utólagos hőkezelés során nem távozik az anyagból. Pár különböző sztöchiometriával készített minta esetén a jelekhez tartozó intenzitások arányát a 3.3.4 ábrán mutatom be. Mint az látható, a két jel intenzitásának aránya készítési sztöchiometriától függetlenül konstans, értéke 0,195, amely arra enged következtetni, hogy a két fázis nem fémes nátriumszigetek kialakulásával magyarázható, ezért feltételezésünk az, hogy geometriai okokkal magyarázható a két fázis együttes jelenléte. Ennek a jelenségnek az alaposabb vizsgálata további kutatási terveink között szerepel a témával kapcsolatban. Az egyes fázisokhoz tartozó T_2 relaxációs idők meghatározhatóak a vonalszélességből, ugyanis $T_2 = 1/(\gamma \cdot \Delta B)$ ahol $\gamma = 2\pi \cdot 28 \text{ GHz/T}$ a giromágneses együttható, ΔB pedig a vonalszélesség. A keskeny, valamint széles vonalakhoz tartozó fázisok T_2 értékei a fentiek alapján a következők:

$$T_2^{\text{keskeny}} = 4,04 \pm 0,8 \text{ ns} \quad (3.3.3)$$

$$T_2^{\text{széles}} = 1,47 \pm 0,2 \text{ ns} \quad (3.3.4)$$

3.4. Hőmérsékletfüggő ESR mérés eredményei

Az elkészített anyagon hőmérsékletfüggő méréseket végeztem a szűk tartományon végzett mérések során felfedezett versengő fázisok tulajdonságainak tanulmányozása érdekében. Mivel csak folyékony nitrogén állt rendelkezésünkre hűtőközegnek, ezért a 183 K – 373 K hőmérsékleti tartományt vizsgáltam. Méréseink így is alkalmasak annak kimutatására, hogy a fázisokhoz tartozó elektronok spinjei Curie- vagy Pauli-szuszeptibilitást követnek. A Curie-szuszeptibilitás nagysága a hőmérséklettel fordítottan arányos, és ez az $1/T$ -s karakterisztika már ilyen hőmérséklettartományon is látszódna. A delokalizált elektronokhoz, azaz fémek fázisokhoz tartozó Pauli-szuszeptibilitásokra nem jellemző a hőmérsékletfüggés vezető rendben.



3.4.1. ábra. A hőmérsékletfüggő ESR mérés eredményei, a.) a két fázishoz tartozó intenzitások b.) az két fázis intenzitásának arányai c.) a két fázishoz tartozó vonalszélességek Az ábrázolt méréseket az NaK30#10 mintán végeztem.

Mint észrevehető, a mérési eredményeknek legtöbb esetben igen nagy a szórása, amely azzal magyarázható, hogy a hőmérsékletfüggő mérés során az üreg folyamatosan elhanyagolódik. A szóráson belül konstans maradt mindkét fázishoz tartozó intenzitás aránya, amely azt jelenti, hogy az ezekhez tartozó szuszeptibilitás is változatlan maradt. A fentebb leírtaknak megfelelően ez arra enged következtetni, hogy mindkét szuszeptibilitás Pauli-szuszeptibilitás, azaz mindkét jel fémek fázisból származik. Érdekes megjegyezni, hogy mint látható, az egyéb illesztési paraméterek is változatlanok maradtak a hőmérsékletfüggő mérés folyamán.

4. Összefoglalás

Munkám során új eljárást dolgoztam ki egyfalú szén-nanocsövek nátriummal történő interkalálására. Az új eljárás alkalmas akár nagy mennyiségek előállítására is a vizsgált anyagból, amely lehetővé teszi jövőbeni ipari felhasználásokat. Vizsgálataim megerősítették a dópolás sikerességét, valamint sikeresen karakterizáltam az anyagot spektroszkópiai módszerekkel. Raman spektroszkópiai mérések során megfigyeltük a G-módus teljes átalakulását egy Fano-módusba, mely direkt indikációja, hogy a fononikus és elektronikus sávok egymáshoz csatolódtak, azaz az anyagunkban a szabad töltéshozdozók száma igen magas. Elektronspin-rezonancia mérésekben pedig megfigyeltünk egy új, a kiindulóanyagban nem jelenlévő jelet. Ennek helye a szabad elektron g -faktorához nagyon közel van és alakja is asszimmetrikus, amely fémes tulajdonságokra utal. A vonalat részletesebben vizsgálva kiderül, hogy az két eltérő szélességű összege, melyek spinrelaxáció ideje $,04 \pm 0,8$ ns és $,47 \pm 0,2$ ns. A továbbiakban célunk a minták vizsgálata mikrohullámú ellenállásméréssel az anyag elektromos tulajdonságainak jobb megismerése érdekében, valamint röntgendiffrakciós méréseket szeretnénk végezni a dópolás során megjelent jelhez tartozó két fázis létezésének megértése érdekében.

Hivatkozások

- [1] B Ribeiro, EC Botelho, ML Costa, CF Bandeira, „Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review.” SciELO Brasil Polímeros, 2017
- [2] Nori Shinohara, *Nanotube Peapods: A new Class of Carbon Nanotube Hybrids*. NT'06, Naganano, Japan
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2001.
- [4] L. Bíró, „Újszerű szén-nanocső architektúrák,” *Magyar Tudomány*, vol. 9, p. 1122, 2003.
- [5] F. Simon, *Rezgési- és mágneses rezonancia spektroszkópia szén nanocsöveken, MTA Doktori Értekezés*. Budapest, Hungary: Budapesti Műszaki Egyetem, 2007.
- [6] 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. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, „Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes,” *Science*, vol. 273, pp. 483–487, 1996.
- [7] B. G. Márkus, *Spin and Charge Dynamics in Novel Low-Dimensional Materials, Ph.D thesis*. Budapest, Hungary: Budapesti Műszaki Egyetem, 2020.
- [8] P. N. N. Laboratory, „Raman scattering.” http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/raman_scattering.php, 2007.
- [9] Matthew J Baker, Caryn S Hughes and Katherine A Hollywood, „*Biophotonics: Vibrational Spectroscopic Diagnostics*”, 2016
- [10] S. Iijima, „Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [11] L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, „O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte,” *Zurn. Fisic. Chim.*, vol. 26, pp. 88–95, 1952.
- [12] S. Iijima and T. Ichihashi, „Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,” *Nature*, vol. 363, pp. 603–605, 1993.
- [13] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. DeVries, G. Gorman, R. Savoy, and R. Beyers, „Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,” *Nature*, vol. 363, p. 605, 1993.
- [14] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, „Carbon nanotube encapsulated fullerenes: a unique class of hybrid materials,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 315, pp. 31–36, 1999.
- [15] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, „New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, pp. 1579–1581, 1992.

- [16] C. V. Raman and K. S. Krishnan, „A new type of secondary radiation,” *Nature*, vol. 121, pp. 501–502, 1928.
- [17] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*. Vienna, Austria: Springer, 2009.
- [18] Z. Yevgeny, *Paramagnetic Absorption in Perpendicular and Parallel Fields for Salts, Solutions and Metals*, Ph.D. Thesis. Kazan, Soviet Union: Kazan State University, 1944.
- [19] F. J. Dyson, „Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect,” *Physical Review*, vol. 98, pp. 349–359, 1955. [Online]. Available: link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.98.349
- [20] F. Bloch, „Nuclear induction,” *Phys. Rev.*, vol. 70, pp. 460–474, Oct 1946.
- [21] C. Chambers and A. K. Holliday, *Modern Inorganic Chemistry*. London, United Kingdom: Butterworth, 1975.
- [22] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. London, United Kingdom: Butterworth, 1998.
- [23] A. Jorio, A. G. S. Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, and R. Saito, „G-band Raman Spectra of Isolated Single Wall Carbon Nanotubes: Diameter and Chirality Dependence,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 407, pp. 191–196, 2002.
- [24] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, „Raman spectroscopy of carbon nanotubes,” *Physics Reports*, vol. 409, pp. 47–99, Oct 2004.
- [25] B. G. Márkus, *Spin and Charge Dynamics in Novel Low-Dimensional Materials*, *Ph.D thesis*. Budapest, Hungary: Budapesti Műszaki Egyetem, 2020.
- [26] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes,” *Science*, vol. 275, no. 5297, pp. 187–191, 1997. [Online]. Available: science.sciencemag.org/content/275/5297/187

Ábrák jegyzéke

1.1.1.Ábra egy- és többfalú nanocsövek térbeli elrendezéséről [1].	4
1.1.2.A peapod struktúra elektronmikroszkóp alatt, valamint a szerkezetet szemléltető ábra [2].	4
1.1.3.A grafén térbeli szerkezete. $\mathbf{a}_{1,2}$ az elemi rácsvektorok, \mathbf{C} a Hamada-vektor, \mathbf{T} a translációvektor. A piros, illetve a kék vonal a „cikk-cakk” és „karosszék” konfigurációt jelöli. [3]	5
1.1.4.Különböző szén nanocső konfigurációk illusztrációja a) cikk-cakk konfigurációt b) armchair-konfiguráció c) általános konfiguráció [4]	5
1.1.5.	6
1.1.6.A grafén sáv szerkezete	6
1.2.1.A dinamikus spin-szuszeptibilitás képzetes (χ''), valamint valós része (χ').	8
1.3.1.A Rayleigh- és Raman szórási folyamatokat szemléltető ábra. [8]	10
2.1.1.A mintakészítés során alkalmazott elrendezés	11
2.1.2.A mintakészítés folyamatát tömören bemutató folyamatábra	13
2.2.1.a.) A mérések elvégzése során alkalmazott Bruker Elexsys E500 X-sávú ESR spektrométer sematikus vázlata. b.) a Magic Tee kinagyítva [25].	14
2.2.2.A méréseket a képen látható ESR-spektrométer segítségével végeztük el.	15
2.3.1.Raman-spektroszkóp sematikus felépítése [9]	16
3.2.1.A Wigner Fizikai Kutatóközpontban végzett mérések eredménye	18
3.2.2.A Budapesti Műszaki- és Gazdaságtudományi Egyetemen végzett mérések eredménye	18
3.2.3.Az egybeolvadt G -módus illesztése Fano-jelalakokkal az NaK30#1 minta esetén. Az illesztés kisebb hibával való elvégzésének érdekében a nyers adatokat Savitzky-Golay filter segítségével „simítottam”.	19
3.3.1.Az NaK30#3 minta széles tartományú felvételének megillesztése két derivált-Lorentz-görbe összegével. A többi mintán teljesen hasonló módon végeztük el az illesztéseket.	20
3.3.2.a.) Az ábrán 4 különböző sztöchiometriával készült minta ESR spektrumára illesztett görbét mutatja, valamint a dőpólatlan szén nanocsövek mérése során kapott nyers adatokat. Mindegyik görbe a nikkell-ion háttérből származó jelre van normálva. b.) A dőpólatlan szén nanocsövek mérése során keletkező jel intenzitásának és a háttérből származó jel intenzitásának az aránya több mintára kiszámítva	21
3.3.3.Három különböző minta szűksávú ESR spektruma. Az esetenként különböző jel-zaj viszonyt a mérőműszer hangolásának különböző pontossága magyarázhatja.	22

3.3.4.A keskeny és a széles jelhez tartozó ESR intenzitások arányai.	22
3.4.1.A hőmérsékletfüggő ESR mérés eredményei, a.) a két fázishoz tartozó intenzitások b.) az két fázis intenzitásának arányai c.) a két fázishoz tartozó vonalszélességek Az ábrázolt méréseket az NaK30#10 mintán végeztem.	23