

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**  
**TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR**

**Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék**  
*Vegyész mesterszak II. évfolyam*



**Tudományos Diákköri Dolgozat**

**Milliméter magas szén nanocső erdők előállítása és vizsgálata**  
**PLD-vel készült katalizátor rétegeken**

**Kecsenovity Egon**

Témavezető:

**Dr. Hernádi Klára, egyetemi tanár**

Szeged, 2014

## Tartalomjegyzék

|                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. BEVEZETÉS</b>                                                         | <b>2</b>  |
| <b>2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS</b>                                               | <b>3</b>  |
| <b>3. CÉLKITŰZÉS</b>                                                        | <b>5</b>  |
| <b>4. KÍSÉRLETI RÉSZ</b>                                                    | <b>6</b>  |
| 4.1. Felhasznált anyagok.....                                               | 6         |
| 4.2. Céltárgy (target) készítése a vékonyréteg előállításához .....         | 7         |
| 4.3. Vékonyréteg építés PLD módszerrel .....                                | 9         |
| 4.4. Ellipszometria.....                                                    | 11        |
| 4.5. A vékonyrétegek előkészítése CCVD szintézishez .....                   | 13        |
| 4.6. CCVD szintézis.....                                                    | 16        |
| 4.7. A PLD-vel készített katalizátor minták módosítása .....                | 18        |
| 4.8. Szén nanocső erdők vizsgálata .....                                    | 19        |
| <b>5. EREDMÉNYEK</b>                                                        | <b>22</b> |
| 5.1. Hidrogén redukció befolyása a keletkező katalizátor részecskékre ..... | 22        |
| 5.1.1. Elektron mikroszkópos felvételek elemzése.....                       | 22        |
| 5.1.2. Raman-spektrum analízis .....                                        | 25        |
| 5.2. A vízgőz hatása CNT erdő szintézis közben.....                         | 26        |
| 5.3. Katalizátor rétegvastagság hatása a szén nanocső erdőkre.....          | 29        |
| 5.4. Lúgos maratás hatása a katalizátor rétegekre.....                      | 35        |
| 5.5. Szén nanocső erdő növekedésének időbeli vizsgálata.....                | 39        |
| <b>6. ÖSSZEFOGLALÁS</b>                                                     | <b>44</b> |
| <b>7. IRODALOMJEGYZÉK</b>                                                   | <b>46</b> |

## 1. Bevezetés

Az elmúlt két évtizedben fontos eredmények születtek a szén nanocső kutatások területén, mivel a mechanikai és elektromos tulajdonságaik páratlanok, ebből kifolyólag felhasználásuk is igen széleskörű lehet. Ezen tulajdonságok eredete a szerkezet felépítésében keresendő, a szénatomok hasonlóan kapcsolódnak egymáshoz, mint a grafitban, hatszögeket alkotnak. Ebben az atomok  $sp^2$  hibridállapotban vannak, és három kovalens kötést hoznak létre, így a szén negyedik, kovalens kötésben nem résztvevő elektronja kölcsönzi a kiváló vezetőképességet; a szoros, gyémántnál erősebb C-C kötések pedig egyedi mechanikai tulajdonságokkal ruházzák fel a szén nanocsöveket.

További felhasználási területek nyílhatnak, ha a szén nanocsöveket képesek vagyunk irányítottan, rendezetten előállítani. Ehhez igen precízen megválasztott körülmények szükségesek, amelyek csak bizonyos technikák alkalmazásával érhetők el. A nanocsövek legelterjedtebb előállítási módszere a szénhidrogének gőzfázisú katalitikus bontása (CCVD – Catalytic Chemical Vapor Deposition). Ez az eljárás azért is érdekes, mert a katalizátor és a reakció paramétereinek változtatásával igen széles skálán befolyásolhatjuk a keletkező termék tulajdonságait. Azonban ahhoz, hogy irányítottan állítsuk elő a szén nanocsöveket, a katalizátor készítésének módszerét is körültekintően kell megválasztani. Ehhez különböző vékonyréteg készítő eljárásokat szokás használni, amelyek gyakran eltérő elven működnek, és más-más típusú vékonyréteg katalizátorokat hoznak létre, ami így jelentős befolyással van a keletkező szén nanocsövek szerkezetére is.

Diákköri munkám során impulzus üzemű lézeres vékonyréteg építéssel (PLD – Pulsed Laser Deposition) létrehozott katalizátor rétegekre választottam le függőlegesen irányított szén nanocsöveket CCVD szintézissel. Fő célom volt, hogy vizsgáljam a katalizátor rétegek és a szén nanocső szintézis paramétereinek hatását a keletkező szén nanocsövek méreteloszlására (hossz, átmérő, valamint egyenesség), illetve, hogy eme paraméterek ismeretében pontosan szabályozni tudjam az előállítási eljárás lépéseit.

*Kulcsszavak: szén nanocső erdő, katalitikus szintézis, lézeres deponálás, kontrollálhatóság*

## 2. Irodalmi áttekintés

Az első függőlegesen rendezett szén nanocsövek 1996-os szintézise óta [1] ezek az anyagok a nanotudományi kutatások fókuszába kerültek. A szerkezeti felépítésből adódó hasonlóság alapján ezeket a szerkezeteket az angol irodalomból átvett „erdő” (forest) jelzővel szokták illetni. A szén nanocső erdők előállításának leghatásosabb módszere a CCVD szintézis. Katalizátorként olyan átmeneti fémek használatosak, mint a vas, kobalt, nikkel vagy ötvözeteik, míg hordozóréteggént általában  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  vagy  $\text{SiO}_2$  szolgál [2-6]. 2004-ben Hata és munkatársai [7] egy új CCVD eljárást dolgoztak ki, mely során a szénforrással együtt ppm mennyiségű vizet is jutattak a rendszerbe. Ezzel a módszerrel először állítottak elő mm nagyságú szén nanocső erdőt. A jól működő CCVD szintézis paraméterei az irodalmi eredmények alapján jól definiáltak, azonban a hordozó/katalizátor réteg tulajdonságai érzékenyen befolyásolják a végső CNT termék sűrűségét, orientációját, hosszúságát, vastagságát, kristályosságát.

A katalizátor réteg legfontosabb tulajdonságai a vastagsága, összetétele, sűrűsége és a hordozó réteggel föllépő adhéziós erők, melyeknek jelentős szerepük van a CCVD szintézis során, ugyanis ezek határozzák meg a keletkező katalizátor szemcsék viselkedését. A magnetronos porlasztás (magnetron sputtering) [8,9], rádiófrekvenciás porlasztás (radio frequency sputtering) [10,11], elektronnyalábos elpárologtatás (electron beam evaporation) [12-14] és fizikai gőzleválasztás (physical vapor deposition) a leggyakrabban használt technikák katalizátor rétegek előállítására.

Impulzus üzemű lézeres vékonyréteg építéssel (PLD – pulsed laser deposition) széleskörűen állíthatunk elő kiváló minőségű vékonyfilmeket és többrétegű szerkezeteket. A PLD technika rendkívül egyszerű kísérleti elrendezéssel bír, mely tartalmazza a céltárgyat valamint a vákuum kamrában elhelyezett hordozót, amire a leválasztás történik. A nagy teljesítményű impulzus üzemű lézert külső energiaforrásként használják, hogy a céltárgy elpárologtatásával egy időben vékonyfilm rakódjon a hordozóra. A plazma nagy energiája miatt a PLD eljárással készült vékonyrétegek sűrűsége nagy és jól tapadnak a hordozó felszínére. A berendezés felépítésének egyszerűségével szemben, a lézer – céltárgy közötti kölcsönhatás elméleti leírásai nagyon összetettek [16-18]. A mechanizmus, mely az

anyageltávolításához vezet, egyaránt függ a lézer karakterisztikájától valamint a céltárgy optikai, topológia és termodinamikai tulajdonságaitól [17,18]. A lerakódott réteg vastagsága akár atomi szinten kontrollálható, ugyanis lineáris összefüggés van a lézerimpulzusok száma és a réteg vastagsága között.

Diákköri munkám célja az volt, hogy az impulzslézer segítségével épített vékonyréteg rendszert szén nanocső erdők előállítására használjam. A katalizátor vékonyrétegek előállítására azért választottam a PLD eljárást, mert előre meghatározott összetételű vékonyrétegek hozhatók létre úgy, hogy finoman hangolható azok vastagsága, mellyel széleskörű szabályozhatóságot kapunk. Ezen felül mindeddig csupán néhány kutatócsoport közölt eredményeket a PLD technika segítségével növesztett szén nanocsövekről [19-21], azonban a szintetizált szén nanocső erdők magassága alacsony volt, és a csövek minősége sem volt a vártak megfelelő.

A szén nanocső erdők alkalmazása széleskörű, készülhet belőle nanokompozit [22,23], mikro-elektromechanikus eszköz [24], gáz szenzor [25], de a leggyakoribb felhasználása különböző elektronikai eszközökben valósul meg: nagy kapacitású kondenzátorként [26,27], fotodiódaként [28], és különböző rádió frekvenciás vagy tér emissziós eszközként [29,30].

Munkám során a hordozó és a katalitikus réteg vastagságának ellenőrzéséhez ex-situ spektroszkópai ellipsziometriát alkalmaztunk. Ez egy hatékony, roncsolásmentes optikai eljárás, amellyel minden egyes leválasztási folyamatot követően ellenőrizni tudjuk a réteg vastagságát és minőségét. A tesztmintán elvégzett ellipsziometriás mérések lehetővé tették számunkra, hogy kalibrálni tudjuk a leválasztás sebességét és szub-nanométeres pontossággal előállíthassuk a rétegeket.

### 3. Célkitűzés

Diákköri munkám során célul tűztük ki szén nanocső erdők előállítását CCVD technikával, PLD eljárással kontrolláltan növesztett katalizátor rétegeken. Azokra a kérdésekre kerestem a választ, hogy miként befolyásolja a létrejött szén nanocső erdők tulajdonságait:

- a hidrogén jelenléte egy redukciós szakasz képében, illetve a szintézis alatt,
- a különböző nitrogén gázáramlási sebességek mellett reaktortérbe bevezetett vízgőz,
- a katalizátor vékonyréteg vastagságának változtatása,
- a katalizátor vékonyréteg módosítása különböző idejű lúgos maratással.

További célom volt egy, a vékonyrétegeket hordozó szilícium lap vágásakor jelentkező kellemetlenség kiküszöbölésére egy eszközt létrehozni, amely felgyorsítja és hibamentesíti eme folyamat elvégzését. Valamint a lúgos maratáshoz egy sajátkészítésű merítő gépet terveztem pontosan erre a feladatra optimalizálva.

Vizsgálni szerettem volna a szén nanocső erdők növekedésének ütemét az idő függvényében, és ehhez egy megfelelően gyors és precíz kísérleti elrendezést létrehozni.

Hosszútávú célként tűztük ki a rétegepítés és szintézis paramétereinek megismerését, pontosítását, összefüggéseinek kivizsgálását, elérhetővé téve ezáltal a szén nanocső erdő előállításának nagymértékű kontrollálását.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Felhasznált anyagok

|                 |                                                                           |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Hordozók:       | Alumínium-oxid (MERCK)<br>p-típusú (100) 0,8 mm-es Si lap (WRS Materials) |
| Fémforrások:    | Kobalt(II)-oxid, 99% (ALDRICH)<br>Vas(III)-oxid, 99.9% (ALDRICH)          |
| Marószer:       | Nátrium-hidroxid, mikro szemcsés (MOLAR)                                  |
| Használt gázok: | Etilén (MESSER)<br>Hidrogén (MESSER)<br>Nitrogén (MESSER)                 |

#### 4.2. Céltárgy (target) készítése a vékonyréteg előállításához

A lézeres vékonyréteg építés első lépése a kívánt összetétellel megegyező, kompakt, homogén céltárgy készítése. Ilyen céltárgyakból lett leválasztva a deponálás során a katalizátor hordozórétege és maga a katalizátor réteg is, Si lapokra. A hordozóréteg minden esetben  $\text{Al}_2\text{O}_3$  volt, melyhez a céltárgy a következő módon készült: 1 g por alakú alumínium-oxidot IR pasztillázóba helyeztem, majd egy hidraulikus prés segítségével 4,9 MPa nyomáson 1 cm átmérőjű tablettává préseltem. Ezután – a mechanikai behatásokkal szembeni ellenállásának növelése érdekében – 800 °C-on 4 órán keresztül levegőben hőkezelttem.

A katalizátor vékonyréteg leválasztásához használt céltárgy készítése az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  céltárgy készítéséhez képest kis mértékben változott, mivel itt egy meghatározott összetételű fémoxid keveréket kellett létrehozni. Ahhoz, hogy ez az összetétel a céltárgy egészére nézve homogén legyen, szemcseméret csökkentés és egyben alapos keverés szükséges, amit nagy energiájú őrléssel végeztem egy „Pulverisette 6” típusú bolygó golyósmalomban (1. ábra).



**1. ábra: Pulverisette 6 típusú bolygó golyósmalom**

Ennek működése a következő: Az őrlőgolyók az őrlendő anyagot egy wolfram-karbid bélésű őrlődényben szétördelik, homogenizálják, megőrlik. Ezt úgy érik el,

hogyan az őrlőedényre, és az abban található őrlendő anyagra és őrlőgolyókra (anyaga ugyancsak wolfram-karbid) centrifugális erők hatnak, melyek az őrlőedény saját tengelye körüli forgásából, valamint a támasztó tárcsák forgásából származnak. Ez a két forgásirány egymással ellentétes irányú, így a centrifugális erők iránya is változik. Ebből adódóan az őrlőgolyók az őrlőedény falán futnak, majd az ellenkező oldali fallal ütköznek, visszapattannak. Az ütőhatást erősíti, hogy az őrlőgolyók egymással is ütköznek. Az őrlőgolyókra és az edény falára tapadt porminta ezeknek a súrlódó, ütköző erők hatására morzsolódik, őrlődik a számunkra megfelelő méretűre. A malom meghajtását egy 880 wattos monofázisú motor végzi.

A katalizátor céltárgyhoz először a fémtartalomra számított és kívánt molarányban kimérjük a fém oxidokat úgy, hogy az összeadott tömegük 1 g legyen. Ezután a keveréket a golyósmalomba helyezve 8 darab 10 mm-es golyóval őrltem 450/perc fordulatszám, 45 percig. Az így kapott finom eloszlású port (körülbelül 1  $\mu\text{m}$  átmérőjű szemcseméret) IR pasztillázóban 4,9 MPa nyomáson 1 cm átmérőjű tablettává formáltam. A mechanikai behatásokkal szembeni ellenállását – a hordozó céltárgyhoz hasonlóan – hőkezeléssel javítottam, ami ebben az esetben 4 óra volt 500 °C-on levegőben. A kutatómunka során 1:1 (fémre vonatkoztatott) molarányú Fe-Co oxid keverékeket használtam.

Az így kapott céltárgyak (2. ábra, fehér:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , fekete: Fe-Co oxid) megfelelnek a lézeres leválasztás követelményeinek, homogének és ellenállóak a mechanikai és lézeres igénybevétellel szemben.

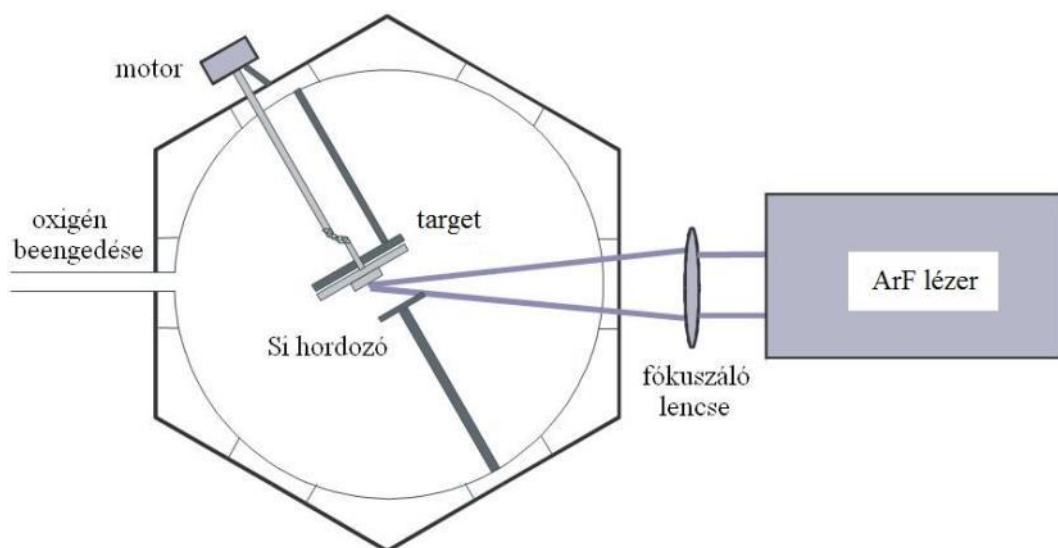


2. ábra: Az elkészült céltárgyak

#### 4.3. Vékonyréteg építés PLD módszerrel

A lézeres deponálás előtt a hordozóként használt 0,8 mm vastag, 2,5×2,5 cm-es Si lapot ultrahangos kádban 2 percig acetonban, majd 2 percig etanolban mostam, eltávolítva ezzel a lehetséges szennyeződések, főleg a ráakódott porszemcséket és esetleges zsírfoltokat, amelyek tönkretennék az épülő réteg homogenitását. Ezután lencsetisztító papírral szárazra töröltem, és a vákuumkamrába helyeztem.

A vákuumkamra a következőképp épül fel (3. ábra): Felülnézetből hatszöges geometriájú, melyben a céltárgy és a Si hordozó egymással szemben vannak elhelyezve, és az általuk meghatározott tengely a lézernyalábbal 120°-os szöget zár be. A céltárgy egy szabályozható fordulatszámú motorhoz van kötve, amivel elérhető az, hogy a lézernyaláb ne egyetlen pontban, hanem egy körgyűrű mentén ablálja az anyagot. Így kíméljük a céltárgyat, nem alakulnak ki ablációs gödrök, illetve homogénebb vékonyréteget készíthetünk, ha a forgási sebességet úgy választjuk meg, hogy az impulzuslézer ismétlési frekvenciáját ne hozzassuk fedésbe, tehát a gyűrű mentén is mindig másik pontba érkezzon a lézernyaláb.



3. ábra: A vákuumkamra felépítése

A hordozó-céltárgy távolság is egy fontos paraméter, ugyanis a lézernyaláb becsapódásakor keletkező plazmakúp (4. ábra) a távolsággal egyre szélesebb lesz, de egyúttal kevesebb anyagot képes egy adott felületre teríteni. Ez azt eredményezi, hogy

a túl közel helyezett hordozóra kevés lövésből is vastag homogén réteg épülhet, de az kevésbé lesz egyenletes vastagságú, mint egy messzebb helyezett hordozóra, sokkal több lövésből felvitt ugyanolyan vastagságú réteg. Utóbbi előnye, hogy nagyon pontosan lehet igen vékony rétegeket készíteni, hátránya, hogy a több lövés hosszabb deponálási időt igényel, miközben a céltárgy élettartama csökken, továbbá az így kapott réteg porózusabb, mivel a keletkező plazma energiája négyzetesen csökken a távolsággal. Ezt a porózusságot a hordozó fűtésével kompenzálni lehet, de én ezt jelen esetben nem használtam. A munka során készített vékonyrétegeknél az optimális távolság 3 centiméterben lett meghatározva.



**4. ábra: A vákuumkamra működés közben (az ablakon keresztül látható a zöld plazmakúp)**

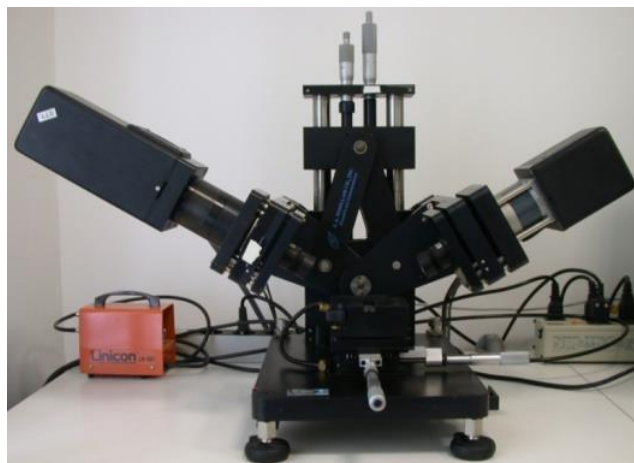
A rétegépítéshez LLG TWINAMP impulzusüzemű ArF excimer lézert ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) használtam, mely kiválóan alkalmas különféle anyagok lézeres leválasztására. A beállított lézerenergia sűrűség  $13 \text{ J/cm}^2$  volt, az impulzushossz pedig  $18 \text{ ns}$ , amit  $10 \text{ Hz}$ -es frekvenciával ismételt a lézer.

Maga a rétegleválasztás a következő lépésekben történik:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  esetén a céltárgy és a Si hordozó behelyezése után  $1 \text{ Pa}$  oxigénnyomást állítunk be a kamrában, majd a megfelelő lövésszám után fellevegőztettük a rendszert. Majd a céltárgyat kicseréljük, illetve a leválasztott réteg vastagságát ellipszometriás méréssel ellenőrizzük. A Fe-Co oxid rétegeket  $5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$  kamranyomás mellett választjuk le a Si- $\text{Al}_2\text{O}_3$  rétegre.

#### 4.4. Ellipszometria

Vékonyrétegek minősítésének egyik széles körben elterjedt módszere az **ellipszometria**. Ez az eljárás teljes mértékben roncsolásmentes, ugyanis a mérés gyakorlatilag annyiból áll, hogy a vizsgálandó mintát polarizált fénnel egy nagyjából 3mm átmérőjű körszimmetrikus területen megvilágítjuk, és detektáljuk a visszaverődött fényt. A mérés során azt használjuk fel a különböző hordozó anyagok és vékonyrétegek tulajdonságainak meghatározásához, hogy ezek az eltérő anyagok eltérő módon változtatják meg a rájuk bocsátott fény polarizációs állapotát a visszaverődés során. Ez azt is jelenti, hogy bár a mérés egyszerű és gyors, pusztán a polarizációváltozásból optikai adatokra és rétegvastagságokra következtetni általában bonyolult kiértékelési eljárás során lehet. A kiértékeléskor feltételezésekkel élünk a vizsgált minta felépítéséről és optikai adatairól, majd kiszámoljuk, hogy a modellben feltételezett rendszer hogyan változtatná meg a rábocsátott fény polarizációs állapotát. Ha ez megegyezik a mért adatokkal, akkor helyes volt a feltételezés, és a modell tulajdonságai alapján meghatároztuk a minta tényleges tulajdonságait is. A valóságban számos iterációs lépés szükséges a helyes modellszerkezet megtalálásához. A helyes modell elérését segíti, ha a mérést nem csak egy hullámhosszon, hanem egy szélesebb tartományban, több hullámhosszon végezzük el, így ha a felállított modellünk helyes, akkor az ebből kiszámolható eredményeknek minden hullámhosszon meg kell egyeznie a mérési eredményekkel. Ezt az eljárást nevezzük spektroszkópai ellipszometriának.

A különböző vékonyréteg paraméterek közül mi a leválasztott rétegek vastagságát mértük ezzel a módszerrel, melyhez egy WOOLLAM M-2000F típusú forgó kompenzátoros spektroszkópai ellipszométert (5. ábra) használtunk 275 – 1000 nm-es (1.24 – 4.5 eV-os) tartományon.



**5. ábra: A használt ellipszométer**

Mivel a kiértékelés folyamata lassú és bonyolult, valamint dolgozatom fő témája nem is eme módszer tárgyalása, ezért az alábbiakban csak egy példán keresztül szeretném bemutatni röviden, hogyan is zajlik egy ilyen kiértékelés. A katalizátorréteg szerkezete a korábbiakban leírtaknak megfelelően natív oxid réteggel bevont szilícium hordozóra leválasztott  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réteg és Fe-Co keverék réteg. Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réteg optikai szempontból könnyebben kezelhető, mint a Fe-Co, ugyanis míg az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a vizsgált hullámhossz tartományon átlátszónak tekinthető (tehát az abszorpcióját jellemző  $k$  értéke 0), addig a Fe-Co oxid réteget jellemző abszorpciós függvény több komponensből tevődik össze, amelyeket a kiértékelés során külön-külön figyelembe kell venni. Most tehát az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réteg kiértékelését fogom részletezni. A kiértékelés első lépéseként modellezni kell a rétegszerkezetet. Ez jelen esetben szilícium hordozóból, natív oxid rétegből és az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rétegből áll. A szilícium és a natív oxid rétegek optikai adatai jól ismertek, adatbázisokból elérhetőek, így ezeket tudjuk használni a modellünkben. Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réteg leválasztása előtt ellenőriztük a natív oxid vastagságát, ekkor a modellben az ismert optikai adatokat használtuk fel, és csak az oxid vastagsága szerepelt illesztési paraméterként. Az illesztés eredményeként 3,5 nm adódott, így a későbbi kiértékeléskor ezt az értéket használtuk. Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réteg esetén is rendelkezésre áll irodalmi adat a törésmutatóra, mivel azonban nem tudjuk garantálni a lézeres leválasztás sztöchiometriai viszonyait, Cauchy-formulát alkalmazva adtuk meg a törésmutató diszperzióját. Ez egy empirikus formula, amit átlátszó anyagok optikai viselkedésének leírására használnak, és a következő alakú:

$$n(\lambda) = A_c + \frac{B_c}{\lambda^2} + \frac{C_c}{\lambda^4}$$

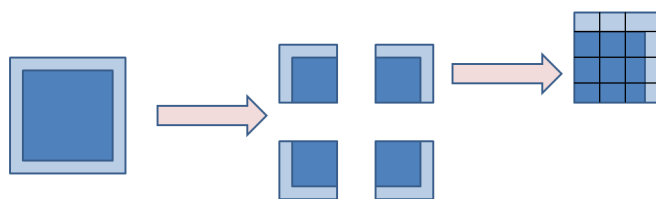
Ennek használatával a modellünkben 4 illesztési paraméter fog szerepelni, az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réteg vastagsága, valamint az A, B és C paraméterek. Az illesztés jó eredményt adott, az irodalmi értékkel megegyező lefutással, csak valamivel kisebb értékekkel. Ez a vékonyréteg tömbanyagoknál kisebb sűrűsége miatt lehet. Továbbá az is kiderült, hogy abszorpció hozzá vétele esetén nem javul az illesztés, tehát nem dominál az alumínium fémes jellege, ami megfelelő sztöchiometriára utal.

Az így felépített modell, és a kísérletek segítségével könnyedén meghatározható a lézeres leválasztás során használt lövésszám – rétegvastagság kalibrációs görbe, amely segítségével így szabályozhatóvá és tervezhetővé válik a kívánt rétegvastagság előállítása.

#### 4.5. A vékonyrétegek előkészítése CCVD szintézishez

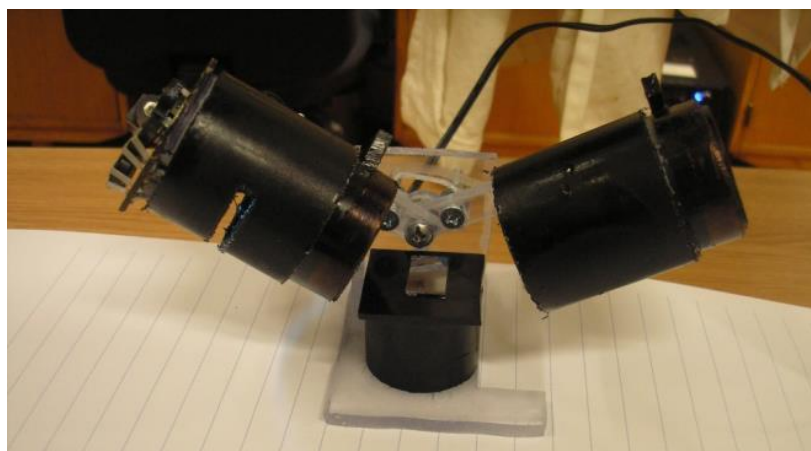
A kapott vékonyrétegek mérete túl nagy a reaktorba való behelyezéshez, ezért először megfelelő méretűre kell vágni. Itt azonban a következők szempontokat kell figyelembe venni: a hordozó befogására szolgáló keret miatt a kapott vékonyréteg területe kisebb, mint az eredeti  $2,5 \times 2,5$  cm-es Si lap mérete, így a lap szélén egy körülbelül 3,5 mm széles keret keletkezik, ahova nem jut leválasztott anyag. Továbbá, mivel az hordozó alumínium-oxid réteg és a katalizátor réteg építése során nem lehet pontosan ugyanabba a pozícióba illeszteni a keretet (ha nem közvetlenül egymás után történik az építés a rétegek ellipszometriás ellenőrzése miatt), ezért ez a két réteg egymáson kis mértékben eltolva választódik le. Ezt az eltolódást szabad szemmel nem látható, illetve a Si lap vékonyréteget nem tartalmazó részén, megfelelő, általában diffúz fényviszonyok mellett mindössze egy kismértékű kontraszt különbség észlelhető.

Az elkészült rétegeket először négy részbe vágom, mivel csak így férnek el a nekik szánt mintatartóban. Szintézis előtt pedig ezeket a negyedeket vágom  $3-4 \times 3-4$  mm-es darabokra (6. ábra).



**6. ábra: A vékonyréteg hordozó Si lap feldarabolása**

A probléma élesben akkor jelentkezik, amikor egy ilyen negyednél nem azonosítható be a keret által kitakart terület, és megtörténhet, hogy egy katalizátor réteg nélküli Si lapocskát helyezünk be a szintézishez, így egy szintézisre szánt idő és anyag vész kárba. Ezen kellemetlenség, illetve probléma kiküszöbölésére készítettem egy kis eszközt, aminek a használatával láthatóvá válik a leválasztott vékonyrétegek egymáson való eltolódása valamint ezek hiánya a keret által kitakart területeken, ezáltal könnyedén beazonosíthatók azok a helyek, ahonnan a katalizátort hordozó Si lapok kivághatók. Az eszköz ötletét és kialakítását az ellipszométer és a műanyag iparban használt reflexiós polaroszkóp működéséből merítettem. Az eszköz a 7. ábrán látható, neve pedig vékonyréteg ellenőrző reflexiós polaroszkóp lett.

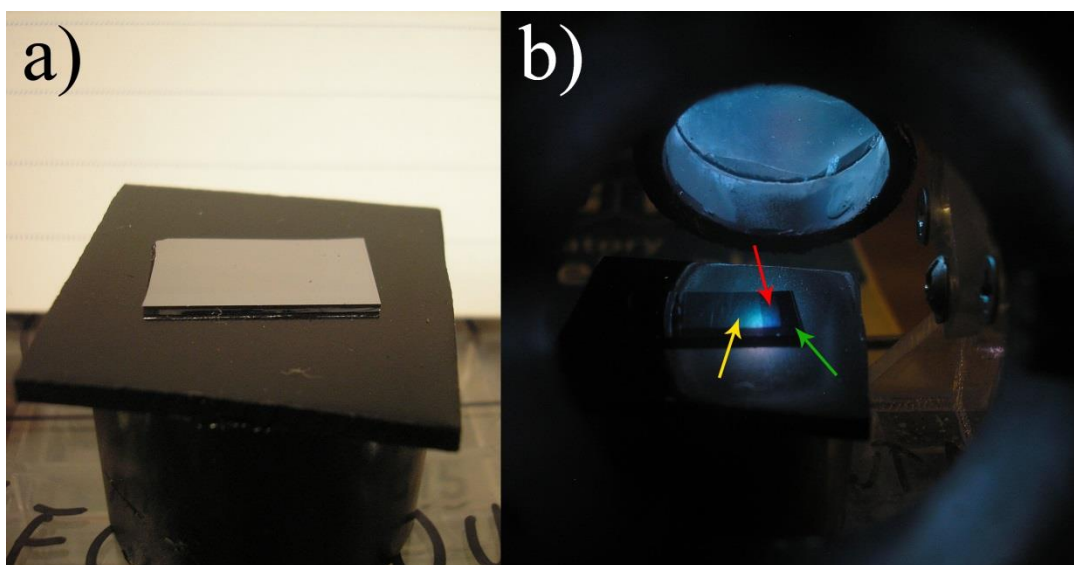


**7. ábra: Vékonyréteg ellenőrző reflexiós polaroszkóp**

Működése a következő: Az iparban használt reflexiós polaroszkópok esetében polarizált fényt engednek egy műanyag felületre, amiről, ha nem lenne semmiféle kölcsönhatás, akkor a polarizált fény változatlanul verődne vissza. A polaroszkóp analizátorként működő polarizációs szűrőjét úgy állítják be, hogy ilyen teljes visszaverődésnél a fény intenzitása 0-ra csökkenjen (90°-os elforgatás az eredeti poláros fényre nézve). Mivel a műanyagban található polimerláncok irányítottságuktól,

kinyújtásuktól függően kölcsönhatásba lépnek a polarizált fénnel, elforgatják annak síkját, ezért az előre beállított analízátor polárszűrőn képes áthaladni a fény, egy interferencia képet létrehozva a szemlélő előtt, amivel láthatóvá válnak a műanyagban található feszültségek, hibák. Az ellipszometria működésénél már láthattuk, hogy a polarizált fény állapota eltérően változik a különböző vastagságú vékonyrétegekről történő visszaverődés során, ami intenzitáskontrasztot eredményez.

A kettőt ötvözve született meg a vékonyréteg ellenőrzéséhez használható reflexiós polaroszkóp. A fényforrás egy RGB LED, mellyel a megvilágító fény hullámhosszát hangolhatjuk. Ez a fény halad keresztül egy polarizátoron, és érkezik a vékonyrétegre tetszőlegesen beállítható szög alatt. A másik ágon, ugyancsak állítható szög alatt helyezkedik el az analízátor polárszűrő, ami úgy van beállítva, hogy egy vékonyréteg nélküli Si lapon a visszavert polarizált fényt teljesen kioltsa. A jól beállított eszközbe egy vékonyréteggel bevont Si lapot téve, az analízátor polárszűrőn keresztül nézve láthatóvá válik a keret által kitakart terület, mivel sokkal kontrasztosabbá válnak azok a részek, ahol nincs semmiféle vékonyréteg a Si hordozón (8.b ábra, zöld nyíl). Ugyanez az eszköz nélkül, szabad szemmel nem látható (8.a ábra).



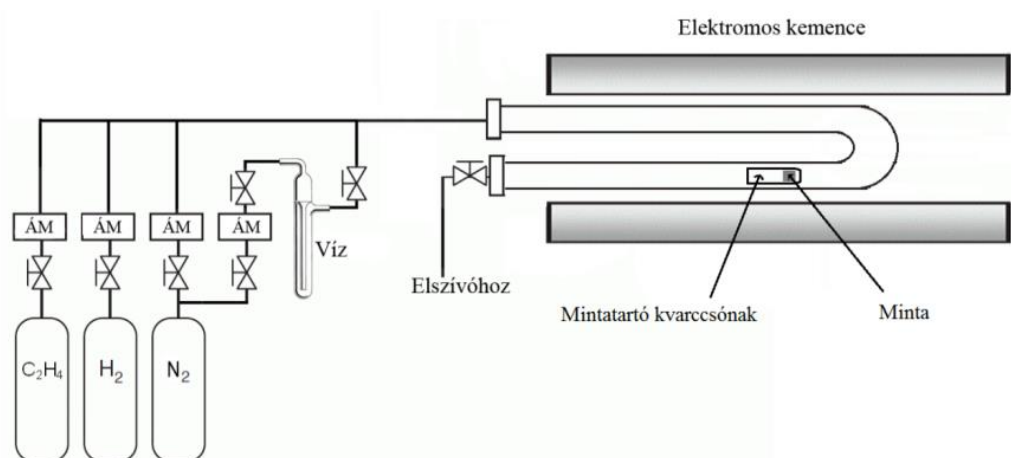
**8. ábra: A vékonyréteg ellenőrző reflexiós polaroszkóp működés közben**

Továbbá megfigyelhető a katalizátor vékonyrétegek egymáson való eltolódása is (8.b ábra piros és sárga nyilak), mivel a reflexiós polaroszkópban még egy kontrasztosabb sáv (8.b ábra piros nyíl) jelenik meg a keret közvetlen közelében, amiből tudhatjuk, hogy ott nincs katalizátor réteg. Viszont ez nem jelent gondot,

ugyanis ezzel a sajátfejlesztésű eszközzel könnyedén észrevehető az ilyen hiba, és a darabolásnál figyelembe lehet venni, ami pontosítja, és meggyorsítja a munka ezen részét. Továbbá az építés során pontosabban az előzőleg leválasztott vékonyréteghez igazítható a keretet, csökkentve ezzel az eltolódás miatt kialakuló rétegterület veszteségeket.

#### 4.6. CCVD szintézis

Az elkészült katalizátor vékonyrétegekre CCVD szintézissel növesztettem szén nanocső erdőket. A használt szintézisrendszer sematikus ábrája a 9. ábrán látható:



**9. ábra: CCVD szintézis rendszer sematikus rajza**

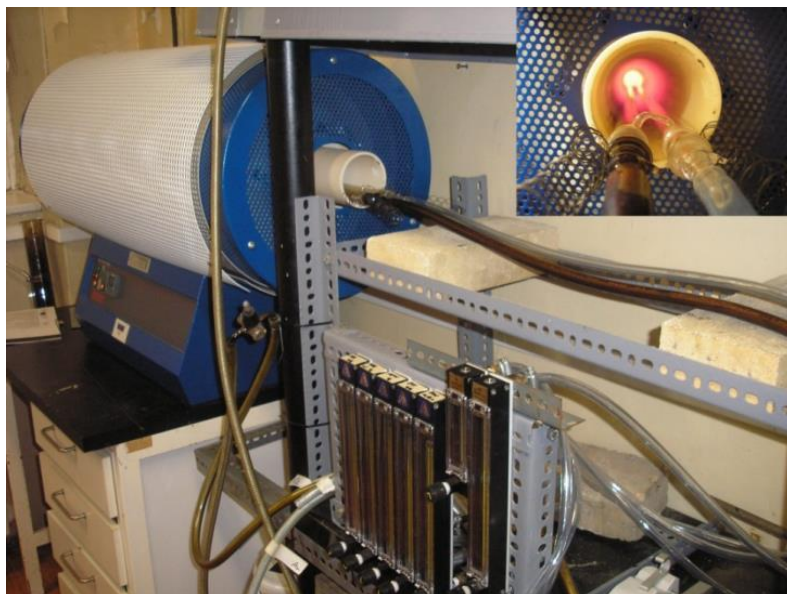
Felépítése és működése a következő: A katalizátor vékonyréteget tartalmazó 3-4 × 3-4 mm-es Si lapot (mintát) egy kvarccsónakba helyeztem, amit a gázárammal szembe betoltam az U alakú kvarcreaktorba (20 mm átmérő, be és kimeneti ág hossza 80-80 cm). A reaktort egy 750 °C-ra felfűtött csőkemencébe helyeztem, ahol a beállított hőmérsékleten megtörténik a katalitikus szén leválasztás etilénből. A szénforrásként használt etilén mellett hidrogént is juttatunk a rendszerbe (ennek szükségességét és hatásait az eredmények fejezetben tárgyalom), valamint vivőgázként nitrogént. A víz bevitelét a rendszerbe egy nitrogén mellékágon oldottam meg bebuborékolatással, amivel ppm mennyiségben lehet vízgőzt juttatni a reakcióterbe. A gázok sebességét gázáramlás mérő és szabályzó rotaméterekkel (a rajzon ÁM - áramlásmérő) állítottam be, mely áramlási sebesség értékek a következők voltak: etilén: 110 sccm (cm<sup>3</sup>/perc), nitrogén: 80 sccm, hidrogén: 80 sccm, a víz beviteli

gázáramát pedig, mint ahogy azt majd az eredmények részben láthatjuk, különböző értékeken is kipróbáltuk.

Egy szintézis a következő lépésekből épül fel: a reaktort először egy nitrogénes öblítésnek vettem alá, majd az öblítő áram mellett, a gázárammal szemben betolom a reaktorba a mintát tartó kvarccsónakot úgy, hogy a csónak a reaktor csőkemencébe helyezés után a kemence középső részére essen (tapasztalatom szerint a kimeneti ágon egy 8 cm hosszú szakasz az, ahol az erdőnövesztés megvalósítható a fentebb leírt paraméterek mellett). Mivel az öblítő áramot nem kapcsoltam ki a minta behelyezése során, ezért az öblítési idő a reaktor lezárása után lecsökken (a reaktor össztérfogata  $0,8 \text{ dm}^3$ , a kimeneti ág ennek fele), így 200 sccm-es öblítőáramnál 2 perc után minden oxigén kiszorul a reaktorból. Ezután helyezem a reaktort a csőkemencébe, ahol 1,5 perc alatt átmelegszik a beállított hőmérsékletre. Ekkor indítom a hidrogént 80 sccm-el, ami 5 percen keresztül redukálja a mintát, majd a nitrogén gázáramát 80 sccm-re csökkentem, és egyszerre elindítom az etilén, valamint a víz bevezetésére szolgáló nitrogén gázáramot. A hidrogén áram változatlan a szintézis során.

A szintézis idő 25 perc, ezután a hidrogént, az etilént, és a vízbevezetést is elzárom, 2 perc elteltével pedig a reaktort kiveszem a csőkemencéből. Lehűlés után a szintetizált szén nanocső erdő minta a csónakkal együtt kivehető a reaktorból öblítő nitrogén áram mellett.

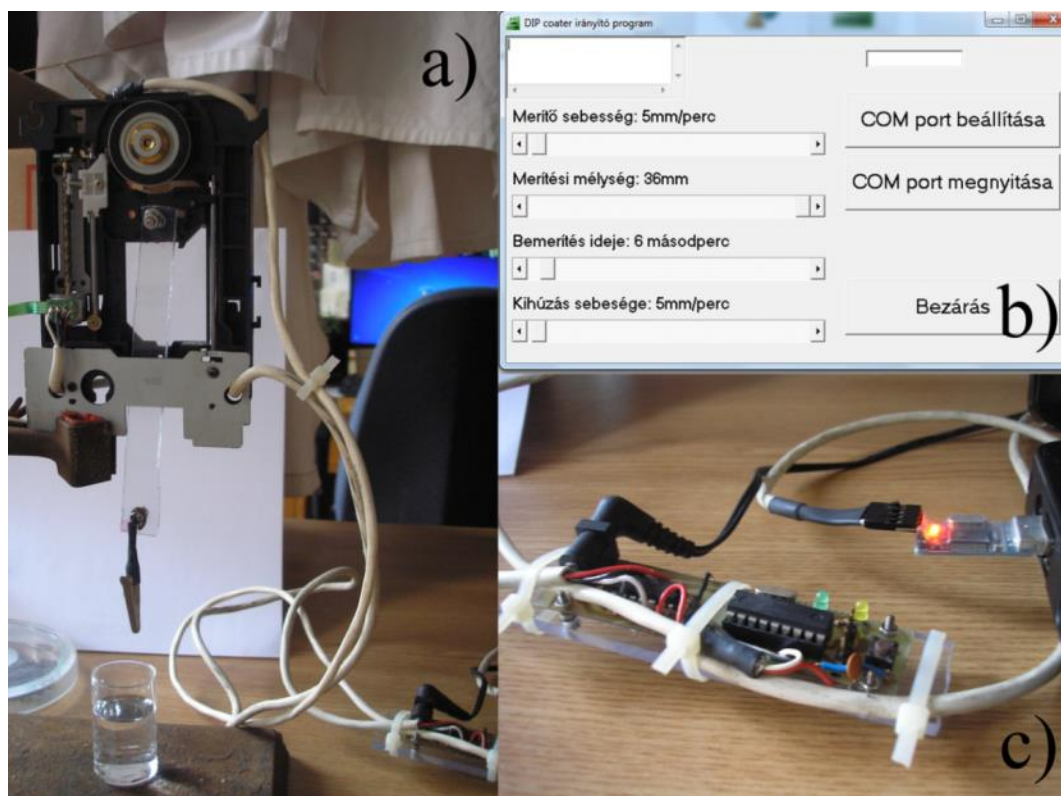
Az általam használt szintézis rendszer, működés közben a 10. ábrán látható:



**10. ábra: Az általam használt szintézis rendszer működés közben**

#### 4.7. A PLD-vel készített katalizátor minták módosítása

Az előállított katalizátor vékonyrétegeket a célkitűzésnek megfelelően módosítani kívántam, vizsgálva annak hatását a keletkező szén nanocső erdőkre nézve. A módosítást lúgos maratással szerettem volna megvalósítani, ehhez viszont kellett egy olyan eszköz, amely képes reprodukálható módon többször, pontosan beállított be- és kimerítési sebességgel, valamint maratási idővel meríteni a mintát az adott marató oldatba. Ez megoldható egy programozható merítő géppel, egy úgynevezett dip coater-rel. A tanszékünkön található ilyen készülék, azonban ennek egyszerű kezelőfelülete nem tette lehetővé komolyabb merítési programok végrehajtását. Ezért készítettem egy egyszerű, számítógéppel kommunikáló merítő gépet, amely a kívánt paramétereket képes tartani (reprodukálható merítési sebesség, maratási idő), továbbá, a számítógépes kezelőfelület segítségével bonyolultabb merítési programokat is tud kezelni.



11. ábra: Házi készítésű merítő szerkezet, és annak részei

A szerkezet egy rossz CD olvasó lézermozgató fejének mechanikáján alapszik (11.a ábra), melyet egy bipoláris léptető motor hajt meg. Mivel a CD olvasásakor igen

pontos pozícionálás szükséges, ez a mechanika ugyanezt a pontosságot képes a mérítés során is véghezvinni, ami a szerkezettel szembeni kritériumokat ez által teljesíti.

A merítő mechanikát egy mikrovezérlőre írt program irányítja (11.c ábra), mely több feladatot is ellát: USB porton keresztül kommunikál a számítógépre Delphi 7 fejlesztői környezetben írt kezelői programmal (11.b ábra), vezérli a bipoláris léptető motort, figyeli a végállás kapcsolókat. Gyakorlatilag minden feladatot ez lát el, a kezelői programból a memóriájába küldött adatok alapján, melyek a már fentebb említett mérítési sebességek és mélység, valamint a maratás ideje. Mivel a mikrovezérlő memóriájában az utolsó beállítás mindig megtalálható, ezért, ha ugyanolyan merítések kell véghezvinni egymás után többször is, akkor nem szükséges a számítógép használata, a nyomtatott áramköri lapon található gombbal indítható a mérítés. A mérítési paraméterek változtatásához azonban szükséges a kezelői program.

Azon kívül, hogy rendkívül kis költségből (körülbelül 5000 Ft) sikerült létrehoznom egy merítő szerkezetet, bebizonyosodott, hogy ez tökéletesen használható a kutató munkám során kitűzött feladathoz, vagyis a katalizátor vékonyrétegek lúgos maratásához.

#### 4.8. Szén nanocső erdők vizsgálata

A szén nanocső erdők több paraméterét is vizsgáltam. Az egyik ilyen, jól összehasonlítható paraméter az erdők magassága. Ennek mérése két módszerrel történhet. Az első egy megfelelő, stabil állvánnyal rendelkező fényképezőgéppel készített makro fotó segítségével: itt a viszonyítási alap a hordozó Si lap vastagsága, ami minden mintánál konstans 0,8 mm volt. ImageJ program segítségével, ezen értéken keresztül körülbelül 50  $\mu\text{m}$ -es pontossággal meghatározható az adott erdő átlagos magassága.

A másik, pontosabb módszer, ha pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM, készülék: Hitachi S-4700 Type II FE-SEM) készítünk 50-80  $\times$ -os nagyítású képeket, és ezeken mérjük le az átlagos magasságot. Ehhez azonban egy olyan mintatartóra kell felragasztani a mintákat, amely 45°-os szögben döntött, amit aztán a mikroszkóppal

további 45°-ban meg lehet dönteni, így az erdők teljesen oldalról vizsgálhatók. Egyenes mintatartóval is lehet dolgozni úgy, hogy a mikroszkóp által megengedett 45°-os döntés után készítsünk képeket, itt azonban a mért magasságot nézeti és geometriai okok miatt még  $\sqrt{2}$ -vel meg kell szorozni a valós magasság meghatározásához. A pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálat továbbá kiváló arra, hogy megtekintsük az erdőben található szén nanocsövek irányítottságát, kötegenségét, egyenességét, és hogy ezen paraméterek szerint is összehasonlítsuk őket.

A szén nanocsövek szintézisének a katalízis jellemzésére hagyományosan szolgáló konverzió és szelektivitás nem határozható meg, mivel a bevitt etilén várhatóan teljesen elreagál, szén nanocsövek mellett esetleg amorf szenet, más gáz vagy folyadék halmazállapotú terméket eredményezve. Ehelyett egy úgynevezett szénhozamot szokás számolni, ami igazából a használt katalizátor tömegéhez viszonyított szénlerakódás tömege, ami így lehet több is, mint 100%. Kiszámítására a következő képletet használtam:

$$\text{hozam} = \frac{m_{\text{szénlerakódás}}(g)}{m_{\text{katalizátor}}(g)}$$

A szénlerakódás kiszámításához a reakció előtt lemértem a Si lap tömegét, ezután a szintézis végeztével a növesztett erdő + Si lap tömegét, különbségük pedig megadta a szintetizált termék tömegét.

A munkám során azonban két ok miatt nem végeztem el minden mintán a hozam számolását: egyrészt a keletkező szén nanocső erdő tömege tized mg körüli érték, ezt analitikai mérleggel mérni csak nagy hibával lehet. Továbbá a katalizátor vékonyréteg igen kis tömegének méréséhez nem volt meg a szükséges felszerelés, így azt csak a mérete alapján becsülni lehet. Ez a két érték bizonytalansága miatt az eredmények fejezetben a szén nanocső erdő sűrűségének számolása mellett (mivel a tömeg itt is hibával terhelt) a hozamot is csak közelítőleg számoltam ki, annak érdekében, hogy nagyságrendileg bemutassam az erdők és az erdő szintézis ezen jellemzőit.

A kapott szén nanocsövek minőségi, pontosabban a csövek átmérőjének és falvastagságának megfigyelésére leghatékonyabban az elektronmikroszkópos vizsgálatok felelnek meg, mint például a normál és nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM és HRTEM, készülék: FEI TECNAI G<sup>2</sup> 20 X-TWIN). A minták vizsgálatához az előkészítést az úgynevezett szuszpenziós felcseppentéses

módszerrel végeztem. A módszer a következő: A szén nanocső erdőből vékony drót segítségével egy kisméretű köteget húzok ki, majd ezt eppendorf mintatartóba helyezve, etanolban, ultrahangos kádban szonikálom egy óra hosszán keresztül. Azért szükséges ilyen hosszú idő, mert a csövek közötti adhéziós erők nagyok, nehéz szétszedni őket, főleg ha hosszúságuk  $100\text{ }\mu\text{m}$  fölötti. Az így kapott szuszpenziót cseppentjük a mikroszkópos rostélyra (gridre), majd száradás után a minta vizsgálható. Sajnos még így is sokszor a grid nagy részén kötegekbe rendeződve találhatók a nanocsövek, amely megnehezíti a kiértékelést. További hátránya az eljárásnak, hogy a szonikálás során tapasztalható keveredés miatt nem különíthető el jól, hogy az aktuálisan vizsgált szén nanocső szakasz az erdő mely részéről (tetejéről, közepéről vagy aljáról) származik, miközben ez, mint azt később látni fogjuk, nem mindegy.

Az erdőben található szén nanocsövek minőségének vizsgálatára Raman-spektroszkópiát is alkalmaztunk (készülék: Thermo Scientific DXR mikroszkóp). A mérést  $50 - 1860\text{ cm}^{-1}$  tartományon  $3\text{ cm}^{-1}$  felbontással végeztük, a gerjesztő lézer  $532\text{ nm}$  hullámhosszúságú és  $5\text{ mW}$  teljesítményű volt. A szén nanocső erdő mintákat egy műanyag kockára oldalról felragasztottuk kétoldalú ragasztóval, így a nanocsöveket  $50\times$ -es nagyítás mellett közvetlenül gerjeszthettük, és vehettük fel a spektrumokat.

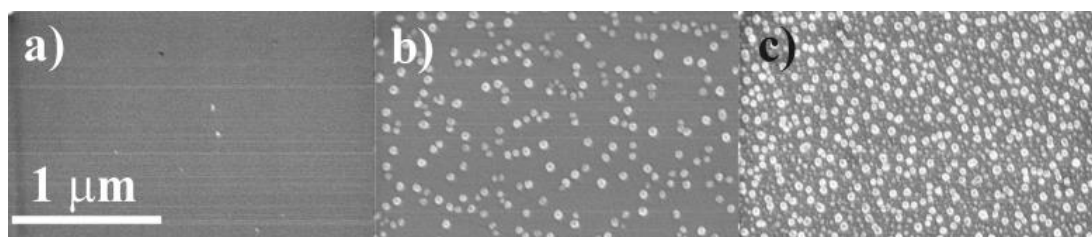
## 5. Eredmények

### 5.1. Hidrogénes redukció befolyása a keletkező katalizátor részecskékre

#### 5.1.1. Elektronmikroszkópos felvételek elemzése

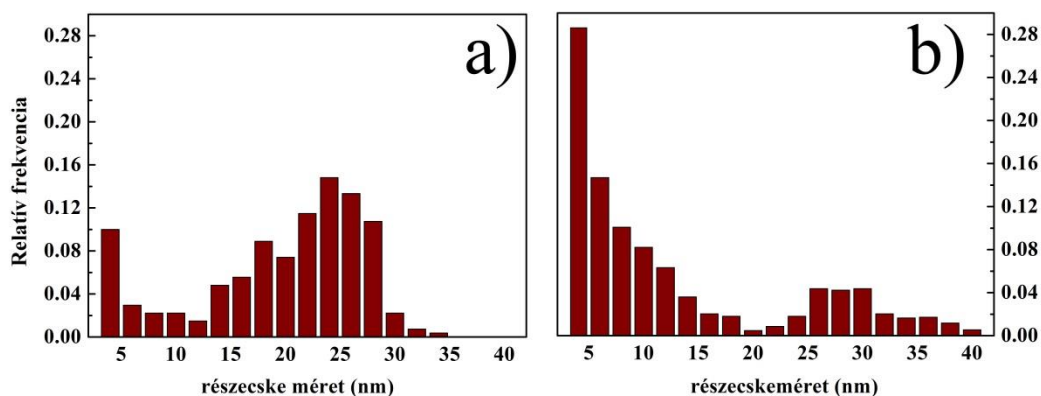
Először azt vizsgáltam meg, hogy a katalizátor vékonyrétegek hidrogénes redukciója miként hat magukra a vékonyrétegekre, illetve a rajtuk szintetizált szén nanocső erdőkre.

A katalizátor vékonyréteg változásának vizsgálatához úgynevezett vakszintézist végeztem: ennek lényege, hogy szénforrásként használt gáz nélkül nézzük meg, hogy a reaktorban mi történik a katalizátor rétegekkel. Hidrogén nélküli vakszintézis esetében a minta felmelegedése után 2 percig hagytam a reaktorban, majd kivettem. Hidrogénes vakszintézisnél ez a 2 perc után még 5 perc hidrogénes redukció következett, ami után ezt a mintát is kivettem a reaktorból. Az így kapott vakszintézises mintákat SEM-mel vizsgálva a 12. ábrán látható különbségek fedezhetők fel egy kezeletlen vékonyréteghez (12.a ábra) képest:



**12. ábra: A kezeletlen vékonyrétegről felvett SEM kép: a), hidrogén nélküli vakszintézis után: b), hidrogénes vakszintézis után: c)**

A hidrogén nélküli és hidrogénes vakszintézis esetén is a homogén vékonyréteg (vastagsága: 5 nm) a 750 °C-os hőkezelés hatására nanorészecskékké olvadt össze. Ha azonban hidrogént is vezetünk a rendszerbe, akkor a kapott nanorészecskék átmérője csökken, és sűrűbben helyezkednek el. Ennek számszerű bemutatása az alábbi hisztogramokon látható (13. ábra):

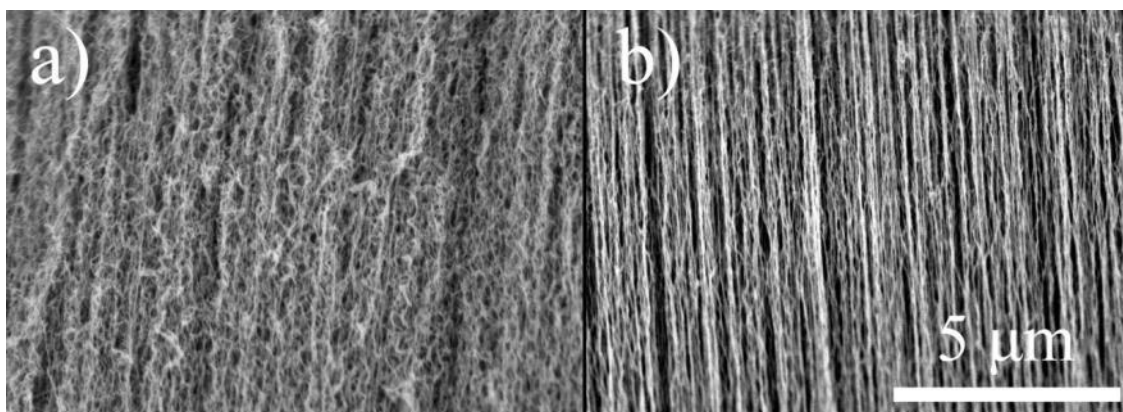


13. ábra: Hidrogén nélküli (a) és hidrogénes vakszintézisben (b) keletkező nanorészecskék átmérőeloszlása

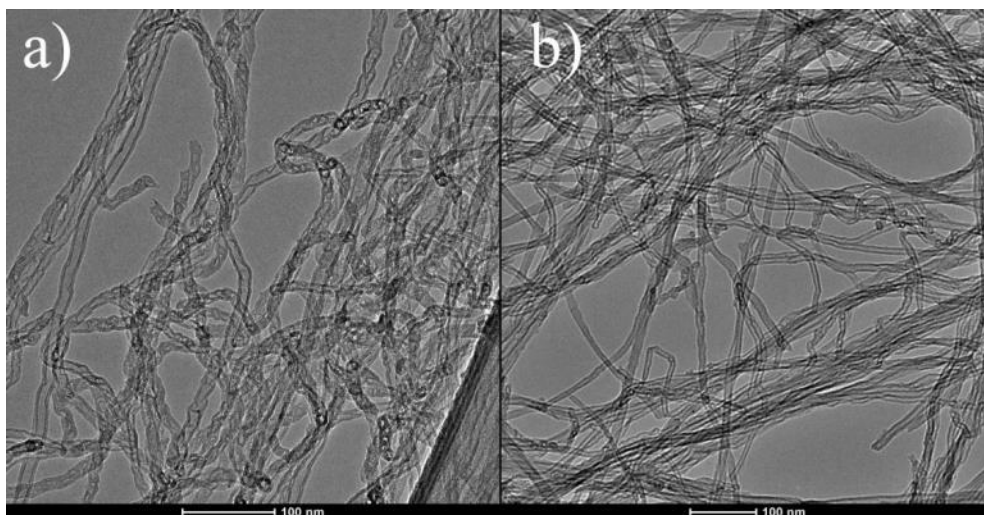
A vékonyréteg hidrogénes redukciója következtében tehát nő a kisméretű nanorészecskék száma, ami kedvezően hathat a kis átmérőjű, alacsony falszámú szén nanocsövek keletkezésére.

Ennek igazolására a következő szintéziseket végeztem el: a hidrogén nélküli vakszintézis analógjára egy teljesen hidrogén nélkül végbevitt szintézist (nem volt redukció, illetve az etilén mellett sem volt bevezetve hidrogén), valamint egy hidrogénes (redukcióval és etilénnel együtt is bevezetve).

Az első látványos különbség a két szintetizált szén nanocső erdő között az átlagmagasságuk volt: a hidrogénes minta 0,8 mm magasra nőtt ebben a kísérletben, míg a hidrogén nélküli mindössze 0,15 mm magasságot ért el. További eltérések láthatók a SEM és TEM felvételeken (14. és 15. ábra):

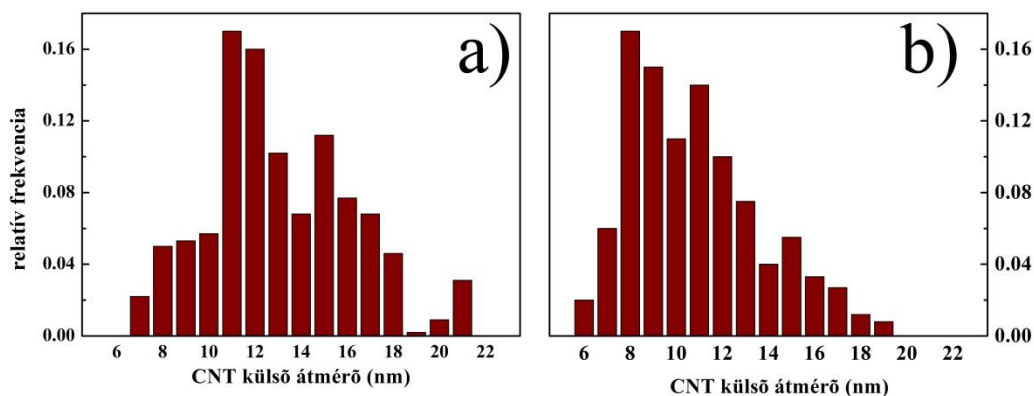


14. ábra: A hidrogén nélkül (a) és hidrogénnel (b) növesztett erdő felépítésének SEM képe



15. ábra: A hidrogén nélkül (a) és hidrogénnel (b) növesztett szén nanocsövek TEM képe

A SEM képeken való összehasonlításkor látható, hogy a hidrogén mellett szintetizált erdőben a csövek egyenes kötegekbe rendeződnek, míg a hidrogén nélkül szintetizált erdőben a nanocsövek elhelyezkedése rendezetlenebb, irányítottsága kisebb. A TEM képek alapján elmondhatjuk, hogy a hidrogén nélkül szintetizált mintában a nanocsövek szabálytalanok, felszámuk 7 és 20 között változik, míg a hidrogénnel szintetizált mintákban ez az érték 3 és 12 között mozog, és a nanocsövek is szabályosabbak. A csövek átmérőinek eloszlását a 16. ábra mutatja:

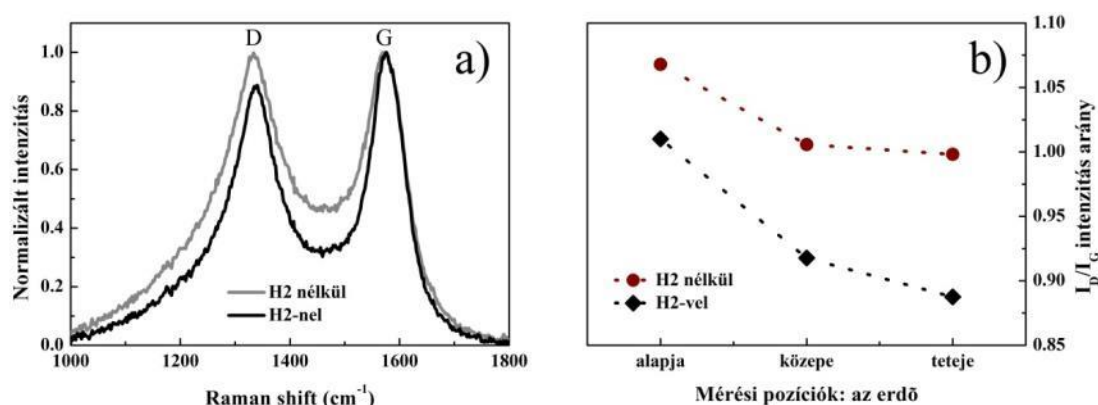


16. ábra: A hidrogén nélkül (a) és hidrogénnel (b) szintetizált szén nanocsövek átmérőeloszlása

A hisztogramokról leolvasható, hogy a hidrogén mellett szintetizált szén nanocsövek átmérője kisebb, mint a hidrogén nélkül szintetizált mintában található szén nanocsöveké. Ez korrelál a vakszintéziseknél tapasztalt katalizátor szemcse méreteloszlással (13. ábra).

### 5.1.2. Raman-spektrum analízis

Az eddig tárgyalt kétféle szén nanocső erdőt megvizsgáltuk Raman-spektroszkópiával több pozícióban is: oldalról nézve az erdő aljáról, közepéről és tetejéről készítettünk spektrumokat. Egy tipikus Raman-spektrumot mutat be az erdők tetejéről a 17.a ábra hidrogénes és hidrogén nélküli szintetizált mintán (a Raman-spektrumok a G csúcsra normálva vannak):



17. ábra: Az erdők felső részéről készített Raman-spektrumok (a) és a különböző pozíciók D és G csúcsának arányait mutató ábra (b)

A Raman-spektrumok összehasonlítása a következőképp történik: A szénstruktúrák spektrumára jellemző, hogy három jól elkülöníthető csúcs található rajta: D, G, G'. Ebben az esetben számunkra a D és G csúcs intenzitás aránya a fontos, mivel ezzel jól jellemezhető az adott szén struktúra szabályossága és grafitossága. Minél kisebb ez az arány, annál grafitosabb és szabályosabb az adott mintában a szén által felépített szerkezet. Azért, hogy a minták könnyedén összehasonlíthatók legyenek, a G jelű csúcsot egyre normáljuk, így a D csúcs intenzitásértékeiből az keresett arányt már könnyű kiszámolni, és összehasonlítani általa a két mintát több pozícióban.

A 17.b ábrán láthatók a két vizsgált szén nanocső erdő Raman-spektrumaiból leolvasott D/G csúcs intenzitásarányai az erdő alján, közepén és tetején. Az ábráról leolvasható, hogy a hidrogén mellett szintetizált erdőkben a szén nanocsövek grafitosabbak és szabályosabbak, mint a hidrogén nélkül szintetizált erdőkbe. Ez az eredmény összhangban van az előző, TEM és SEM képeken látható különbségekkel. Továbbá az is látható, hogy az erdő magassága mentén a szintetizált szén nanocsövek

minősége változik, az alján kevésbé szabályos és grafitos, mint a tetején. Ennek oka feltehetően a katalizátor öregedésére vezethető vissza, mivel itt a szén nanocsövek növekedési mechanizmusa úgynevezett gyökérnövekedéses mechanizmusú, így az erdő tetején található nanocső szakasz keletkezett először, majd az szintézisidő múlásával ez került egyre feljebb, ahogy az újabb keletkező szakasz alánőtt. (A gyökérnövekedési mechanizmust úgy lehet bizonyítani, hogy egy ilyen szén nanocső erdőt leválasztunk a hordozó Si lapról, ha az gyökérnövekedéssel nőtt, akkor a Si lapon marad a katalizátorból, és arra újra szintetizálható erdő. Ezt itt is, még a kutatás legelején bizonyítottuk.)

Ez az eredmény egyúttal megmagyaráz egy, a TEM-es vizsgálatoknál megfigyelt jelenséget: egy mintán belül egy időben megtalálhatóak voltak szabályos, kötegekbe rendezett, egyenes, homogén átmérő eloszlású nanocsövek és szabálytalan, rendezetlenül álló nanocsövek is. Ha figyelembe vesszük, hogy a minta TEM vizsgálatához való előkészítés során a szonikálás teljesen összekeveri az erdő tetejéről származó nanocső szakaszokat az aljáról származókkal, akkor a fenti eredménnyel együtt magyarázatot kapunk erre a jelenségre. Ennek következtében a későbbiekben a TEM képek alapján számolt átmérőeloszlásokhoz a csőátmérőket minél több képből mértem, így pontosítva egy átlagot, ami az adott erdőben található nanocsövekre jellemző és reprezentatív.

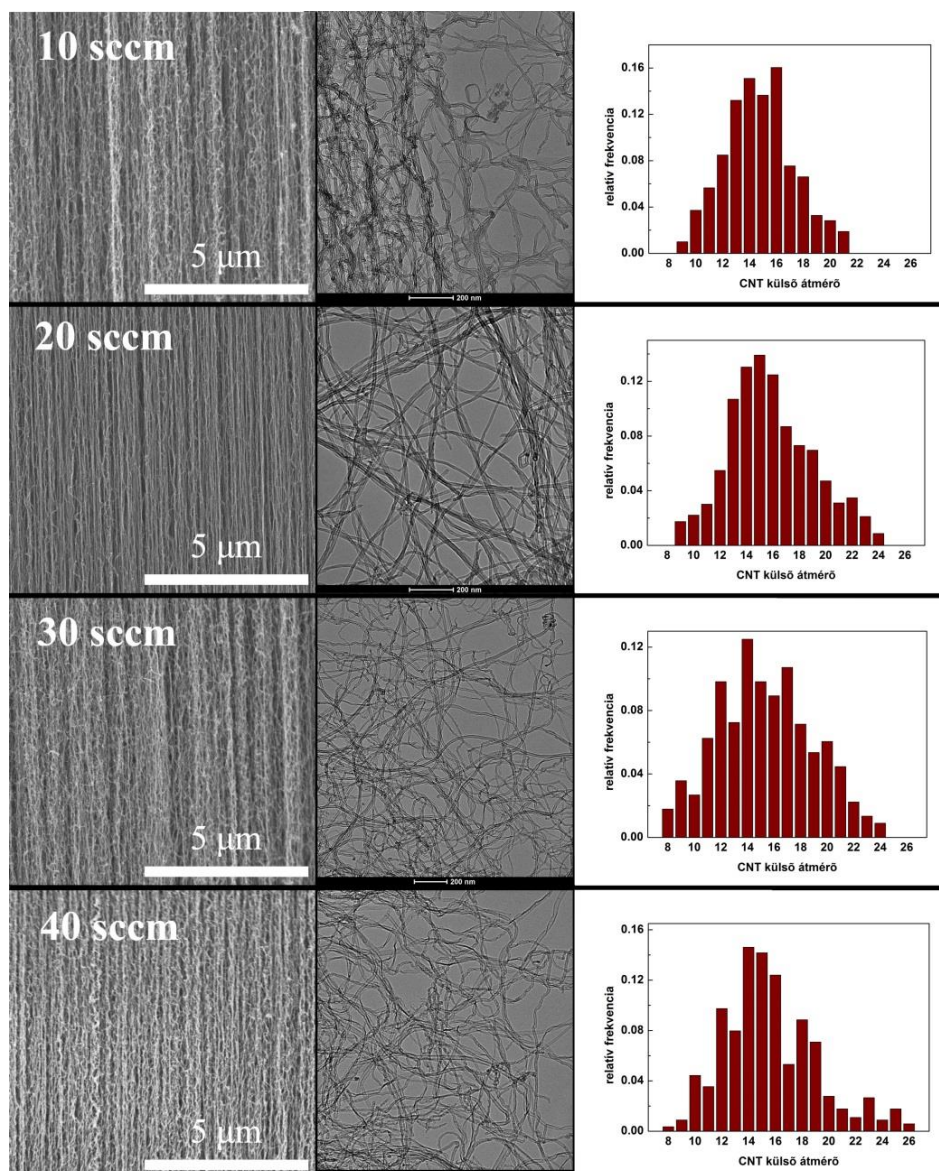
## 5.2. A vízgőz hatása CNT erdő szintézis közben

A vízgőz bevezetése a reakciótérbe szintézis közben bizonyítottan elősegíti a magas szén nanocső erdők előállítását azáltal, hogy a katalizátorszemcsék körül esetleg megjelenő aktív szén oxidálja, felszabadítva ezzel a katalizátor részecskéket, így a szénforrásként használt gáz akadálymentesen juthat oda [7]. Továbbá hidrogénnel együtt használva egy oxidációs-redukciós egyensúly alakul ki katalizátorok felszínén, ami képes ezáltal a katalizátor élettartamát növelni.

Más eljárással készült katalizátor rétegeken a vízgőz ezen hatása bizonyított, ezért szerettem volna a PLD eljárással készült katalizátor rétegekre is bebizonyítani. Egy optimális beviteli gázáramlás sebességet kerestem, mivel ha túl sok vizet vezetünk

a rendszerbe, akkor az már a keletkező szén nanocsöveket is elkezd oxidálni, csökkentve az erdő magasságát, és rontva a csövek minőségét.

A bevitt vízgőz PLD rétegeken növesztett szén nanocső erdőkre gyakorolt hatását négy vízgőz beviteli sebesség mellett vizsgáltam. A beállítást a bevitelhez használt nitrogén gázáramlás szabályozásával végeztem. Az alkalmazott gázáramlási sebességek 10, 20, 30, 40 sccm voltak (becslésünk szerint körülbelül 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 ppm mennyiségű víz jutott így a rendszerbe). A kapott eredményeket (SEM, TEM felvételek, átmérő eloszlás hisztogramok) a 18. ábrán foglaltam össze.

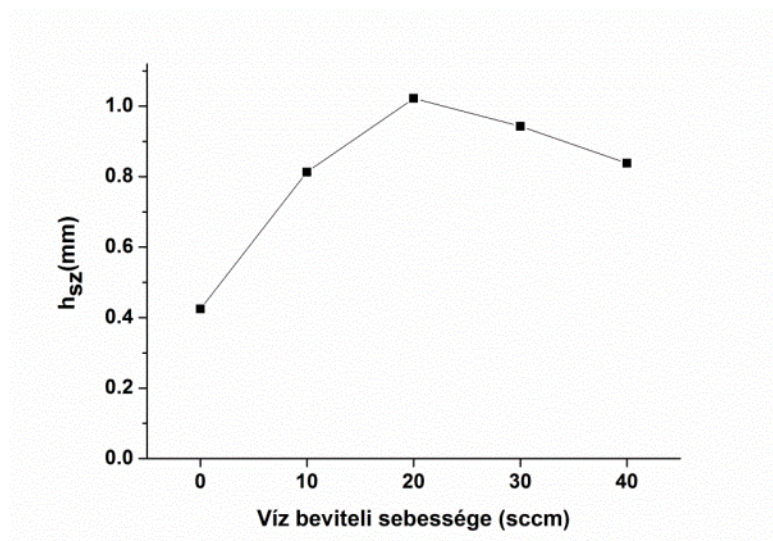


18. ábra: A vízbevezetés hatásának összefoglaló ábrája, soronként azonos a vízgőz beviteli sebesség

Az összefoglaló ábra segítségével összehasonlítható egymással a négy vízbevezetési sebesség mellett szintetizált erdőben található szén nanocsövek irányítottsága (SEM képek, 1. oszlop), szabályossága (TEM képek, 2. oszlop, méretskála: 200 nm) és az átmérőre nézett méreteloszlásuk (hisztogramok, 3. oszlop).

A TEM képek alapján a legszabályosabb nanocsöveket 20 és 30 sccm-es vízgőz bevezetési gázáram mellett kaptam, azonban a leghomogénebb átmérőeloszlás a 10 és 20 sccm-es mintákra jellemző (itt a nanocsövek jelentős részének átmérője 13 és 16 nm között van). 40 sccm-es vízgőzbeviteli gázáramnál úgy tűnik az elektronmikroszkópos képek alapján, hogy bevitt víz már kezdi roncsolni a nanocsöveket. A SEM képek alapján a legjobban irányított a 20 sccm-es vízgőzbevezetés mellett szintetizált erdő.

A 19. ábrán a vízbevezetés mellett szintetizált erdők magasságát hasonlíthatjuk össze:



**19. ábra: A különböző vízbevezetési sebességek mellett szintetizált erdők magassága**

A 0 sccm értéknél egy olyan erdő magasságát vettem figyelembe, ahol semmiféle vízbevezetés nem volt. Az ábrán jól látható, hogy 20 sccm mellett kaptam a legmagasabb erdőket, amiből az előző eredményekkel összevonva megállapítható, hogy a PLD eljárással készült katalizátorokon az általam használt rendszerben az ideális vízbeviteli nitrogén gázáram 20 sccm, ugyanis itt található egy olyan optimum, amelynél maximális magasság mellett jó átmérő eloszlású szabályos, irányított nanocsövek építik fel az erdőt.

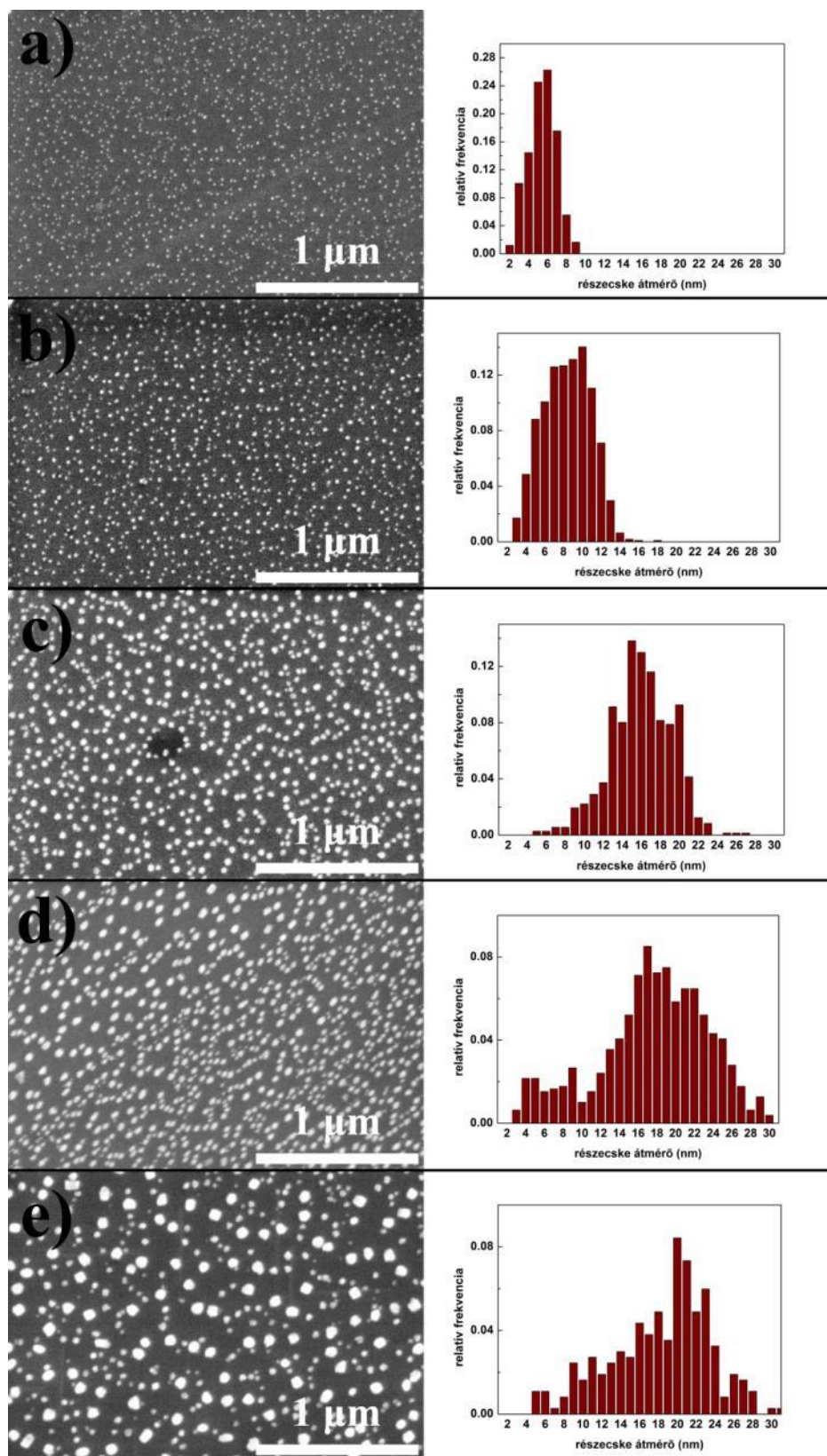
### 5.3. Katalizátor rétegvastagság hatása a szén nanocső erdőkre

Az 5.1. fejezetben, a hidrogénes vizsgálatoknál már láthattuk, hogy a PLD-vel épített homogén katalizátor vékonyréteg a reaktorban nanorészecskékké olvad össze. Az ott alkalmazott katalizátor réteg vastagsága 5 nm volt. Elképzelhető, hogyha ezt a vastagságot megváltoztatjuk, akkor a kapott nanorészecskék méreteloszlása is változni fog. Ennek igazolására készült egy kísérlet sorozat, ahol a 10 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozórétegre 1nm-től 5 nm-ig, 1 nm-enként növelt vastagságú katalizátorréteget építettünk. Az így kapott vékonyréteg katalizátorokon a korábbiakban már leírt módon hidrogénes vakszintézist végeztem.

A vakszintézisen átesett vékonyrétegek SEM képeit, és a képeken látható nanorészecskék méreteloszlását a 20. ábra mutatja be (következő oldal). Ezen az ábrán növekvő sorrendbe vannak helyezve az épített katalizátor vékonyrétegek, vastagság szerint, úgy, hogy egy sor a kísérlet sorozat egy tagjának feleljen meg (sorban haladva: a): 1nm, b): 2nm, c): 3nm, d): 4nm, e): 5nm kezdeti katalizátorréteg vastagságnak felel meg). Az ábrán látható, hogy az adott vastagságra épített katalizátor vékonyréteg a hidrogénes vakszintézis következtében, a vártak megfelelően nanorészecskékké olvadt össze. Továbbá az is látható, hogy ezen részecskék különböző méretűek, ha a katalizátor réteg vastagságát változtatjuk. Ennek számszerű bemutatására szolgálnak a képek alapján számolt, második oszlopban látható részecskeátmérő eloszlások.

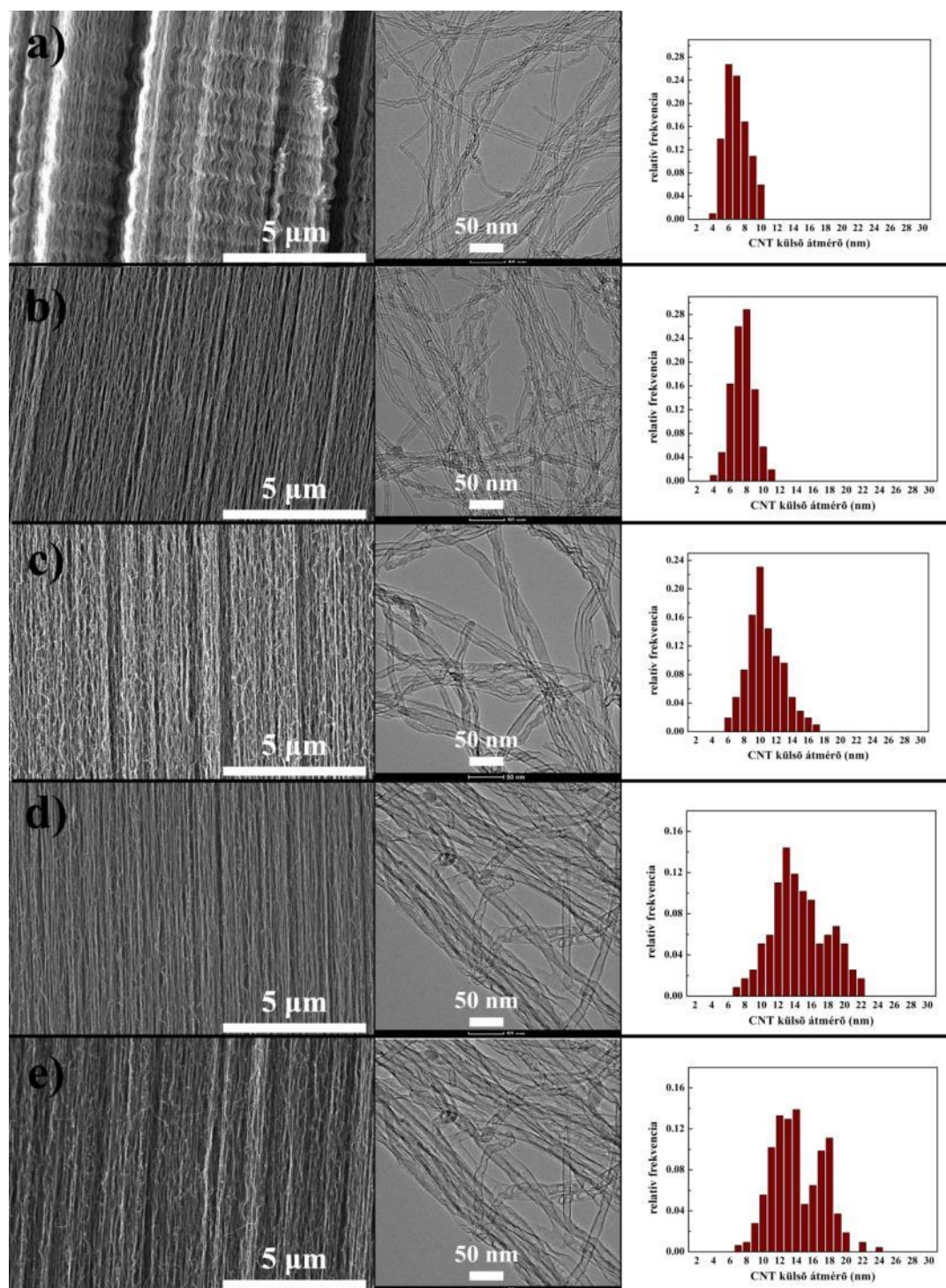
Az eloszlási diagramokon jól látható, hogy a katalizátor vastagságának növelésével egyre inkább nagyobb részecskék keletkeznek a hidrogénes előkezelés során; 1nm-es katalizátor rétegből kiindulva többségben 5-6 nm-es részecskék keletkeznek, de 4 nm-es katalizátor rétegből már 16-20 nm közötti részecskék keletkeznek leggyakrabban. A kettő között az ábra alapján az átmenet folytonos, és az 5 nm-es katalizátor rétegnél már csak kis mértékben változik a várható részecskeméret.

Ezzel igazoltuk azt a felvetést, hogy a hidrogénes előkezelés során létrejövő részecskék mérete összefüggésben van az épített katalizátor vékonyréteg vastagságával. Továbbá abból kiindulva, hogy szintézis közben a keletkező nanocsövek átmérője függ a katalizátor részecske átmérőjétől, sejthető, hogy a katalizátor vékonyréteg vastagsága a szintetizált nanocsövek átmérőjére is hatással lehet.



20. ábra: A vakszintézisen átesett minták SEM képei, és a képekből számolt részecske átmérő eloszlások. a): 1 nm, b): 2 nm, c): 3 nm, d): 4 nm, e): 5 nm kezdeti katalizátorréteg vastagság

Ennek igazolására a különböző vastagságú katalizátor rétegeken normál szintézist is végeztem, ahol felhasználtam az eddigi eredményeket: hidrogén mellett, és 20 sccm vízgőzbeviteli gázárammal folyt a szintézis. A kapott szén nanocső erdők elektronmikroszkópos összefoglaló ábráját a 21. ábra mutatja be:



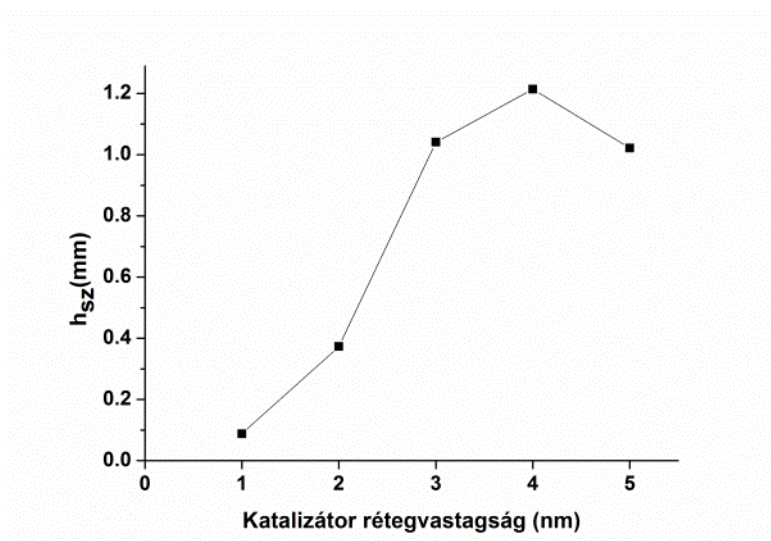
21. ábra: A különböző vastagságú (sorban: a): 1 nm, b): 2 nm, c): 3 nm, d): 4 nm, e): 5 nm) katalizátor vékonyrétegeken növesztett szén nanocsővek SEM, TEM képe, és csőátmérő eloszlása.

Ezen az ábrán fentről lefelé, sorban látható az 1-5 nm vastagságú katalizátor rétegen szintetizált szén nanocsövek SEM képe (1. oszlop), TEM képe (2. oszlop) és az utóbbiból számolt csőátmérő eloszlások (3. oszlop).

A SEM felvételeken összehasonlítható az erdőt felépítő nanocsövek irányítottsága: legegyenesebb csövek illetve kötegek a 2 és 4 nm-es katalizátor rétegen voltak megfigyelhetők, a 3 és 5 nm-es katalizátor rétegeken nőtt csövek már szabálytalanabban állnak, míg az 1 nm-es katalizátor rétegen nőtt csövek nem egyenesen, hanem szabályosan hullámzó alakban építik fel az erdőt.

A TEM felvételeken, és az ebből számolt átmérőeloszlásokból a következő észrevételek születtek: A katalizátor réteg növekvő vastagságával egyre nagyobb átmérőjű csövek keletkeznek, valamint ezek átmérőre nézett homogenitása romlik. Összehasonlítva a 20. ábrán látható részecskeátmérő eloszlással a csőátmérő eloszlásokat, jól látható az átfedés. Továbbá a TEM felvételeken látható, hogy a csövek falvastagsága is függ a katalizátor réteg vastagságától, és a belőle keletkező katalizátor részecskék méretétől: kis részecskék esetén inkább kevés falú (3-6) csövek, míg nagyobb részecskeméretnél tipikus többfalú (>10) nanocsövek keletkeztek.

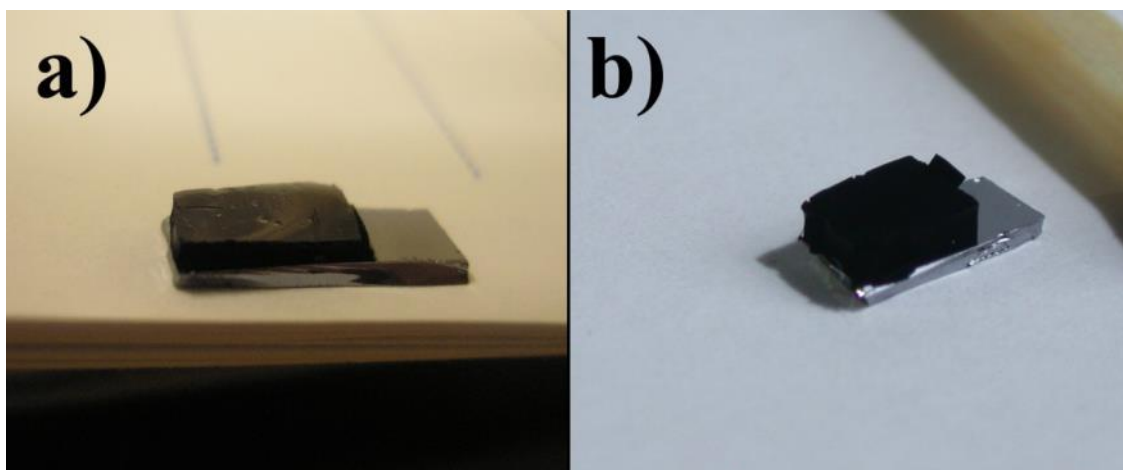
Ez alapján igazolást nyert a fentebb leírt sejtés, hogy a katalizátor réteg vastagságának változtatásával befolyásolhatjuk a keletkező szén nanocső erdő csöveinek átmérőjét és falszámát. Az erdő átlagmagasságára való hatását a 22. ábra mutatja be.



22. ábra: A különböző katalizátor rétegvastagság mellett szintetizált szén nanocső erdők magassága

Növelve a katalizátorréteg vastagságát, a CNT erdő magassága meredeken nő egészen 1 mm-ig. 4 nm-es katalizátor rétegnél lett egy maximum, ami után növelve a katalizátor réteg vastagságát, az erdő magassága már nem nő tovább, hanem csökkenni kezd.

Annak kiderítésére, hogy ez a csökkenés hosszú távon milyen mértékű, készítettünk egy olyan katalizátor vékonyréteget, melynek vastagsága 15 nm volt. Az ezen végzett szintézis meglepő eredményt hozott: olyan szén nanocső erdőt kaptam, melynek tetején egy egybefüggő csillogó grafit réteg helyezkedett el (23.a ábra). Az eddig szintetizált CNT erdők teteje mindig matt fekete volt, mint amilyen a 23.b ábrán látható, 4 nm-es katalizátor rétegen növesztett erdőé is.

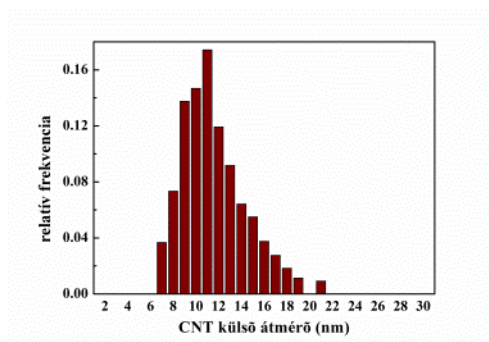


**23. ábra: Grafitos tetejű, 15 nm-es katalizátor rétegen növesztett erdő (a), és egy "átlagos", 4nm-es katalizátor rétegen növesztett erdő (b)**

Ennek az érdekes erdőnek a növekedésére a következő elméletet gondoltuk ki: a vastag katalizátor réteg a reaktorban a hőmérséklet emelkedésével megolvad, de nem szeparálódik azonnal részecskékké. A részecskék kialakulása előtt tehát egy olvadt vékonyfilm helyezkedik el a hordozón, amely az etilén indításakor képes azt katalitikusan lebontani, és egy egybefüggő grafitréteget hoz létre magán ezen az olvadt vékonyfilmen. A szintézis előre haladásával ez a grafitréteg alatt megtörténik a szeparáció, a részecskék elkezdik építeni a nanocsöveket, mely folyamatosan, mint egy tetőt, emeli ezt a grafitréteget.

Ez az erdő azért különösen érdekes, mert ezen a grafitrétegen keresztül közvetlen kapcsolat van az erdő összes csöve között, ami esetleg az elektronikában

felhasználható. Továbbá ez az erdő meglepően jó csőátmérő eloszlással rendelkezik (24. ábra), és magassága is közelíti az 1 mm-t (átlagmagassága 0,902 mm).



**24. ábra: grafitréteges szén nanocső erdő csőátmérő eloszlása**

Annak kiderítése, hogy milyen katalizátor réteg vastagságnál jelenik meg ez a grafit réteg, még folyamatban van. Az viszont jól bemutatható ezen az egy példán is, hogy a katalizátor réteg vastagságának növekedése nem feltétlenül eredményez magasabb erdőket.

Az optimum valószínűsíthetően valahol 3 és 4 nm között van, itt lehet kapni a legmagasabb erdőket, melyek egyben jól irányított, és jó átmérő eloszlással rendelkező szén nanocsövekből épülnek fel.

Itt szeretném bemutatni a 4.8. fejezetben már említett hozam és sűrűségbecslés eredményét a legmagasabb, 4 nm-es katalizátor rétegen növesztett CNT erdő esetében. A közelítésekkel nagyságrendileg meg tudtam állapítani a szintetizált erdők sűrűségét, ami 40-50 kg/m<sup>3</sup> közé esik. Érdekesség, hogy figyelembe véve a levegő és a szén nanocsövek sűrűségét, kiszámolható, hogy egy ilyen erdő 94-96 %-ban levegőből áll. A szintézis során kapott közelítő hozam 800-1000 % között mozog, tehát 8-10-szer annyi nanocsövet kapunk, mint amennyi a katalizátor réteg tömege.

Összefoglalásként elmondható, hogy a katalizátor réteg vastagságának kontrollálásával képesek vagyunk szabályozni a szintetizált CNT erdők nanocsöveinek átmérőjét, felszámát, irányítottságát és a csövek hosszát is.

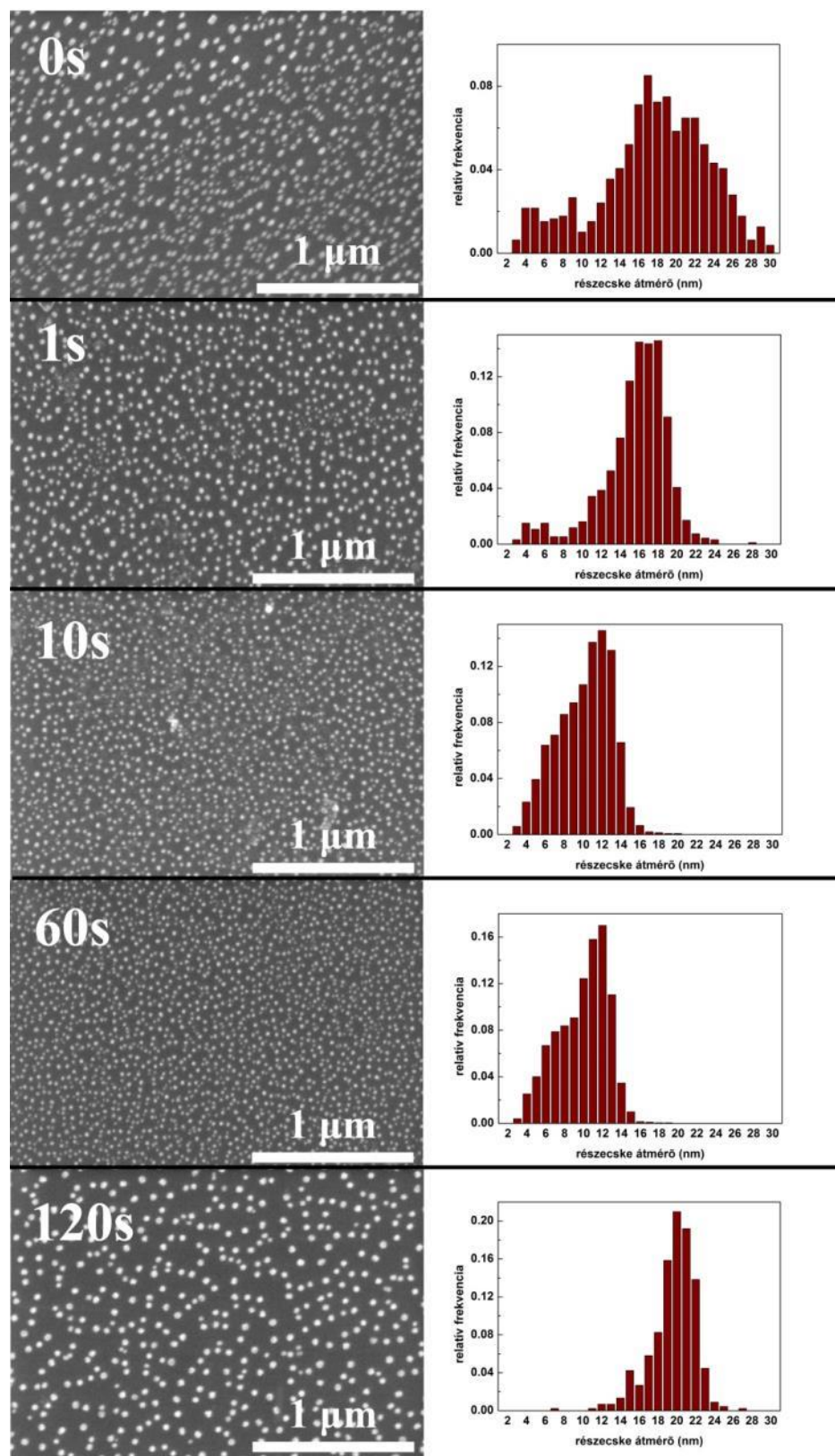
#### 5.4. Lúgos maratás hatása a katalizátor rétegekre

A katalizátor réteg módosításának ötlete és módja a következő elméletből született: feltételeztük, hogy a katalízis leállásának egyik oka, hogy az etilén és a vízgőz már nem tud eljutni a katalizátor részecskékhez, mivel az idő előre haladásával túl sok aktív szén keletkezik a katalizátor részecske körül, ami az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóhoz is hozzákötődik, egyfajta kinetikai gátat szabva a folyamatnak. Az ötlet ennek megoldására az volt, hogy ha a részecskék között kis árkokat alakítanánk ki, akkor a keletkező aktív szén előbb ezeket töltene fel, segítve ezáltal, hogy a katalitikus folyamat tovább tartson, és magasabb erdőket eredményezzen. Illetve ezek az árkok az eltömődésükig akár segíthetnek a szintézisgázokat közvetlenül a részecskékhez vezetni.

Az árkok kialakításának egyik lehetséges módja a NaOH oldatban való maratás, mivel az alumínium-oxid – amfoter jellege miatt – oldódik lúgban, miközben a NaOH nem oldja a kobalt- és vas-oxidot (illetve ezek redukált formáját sem).

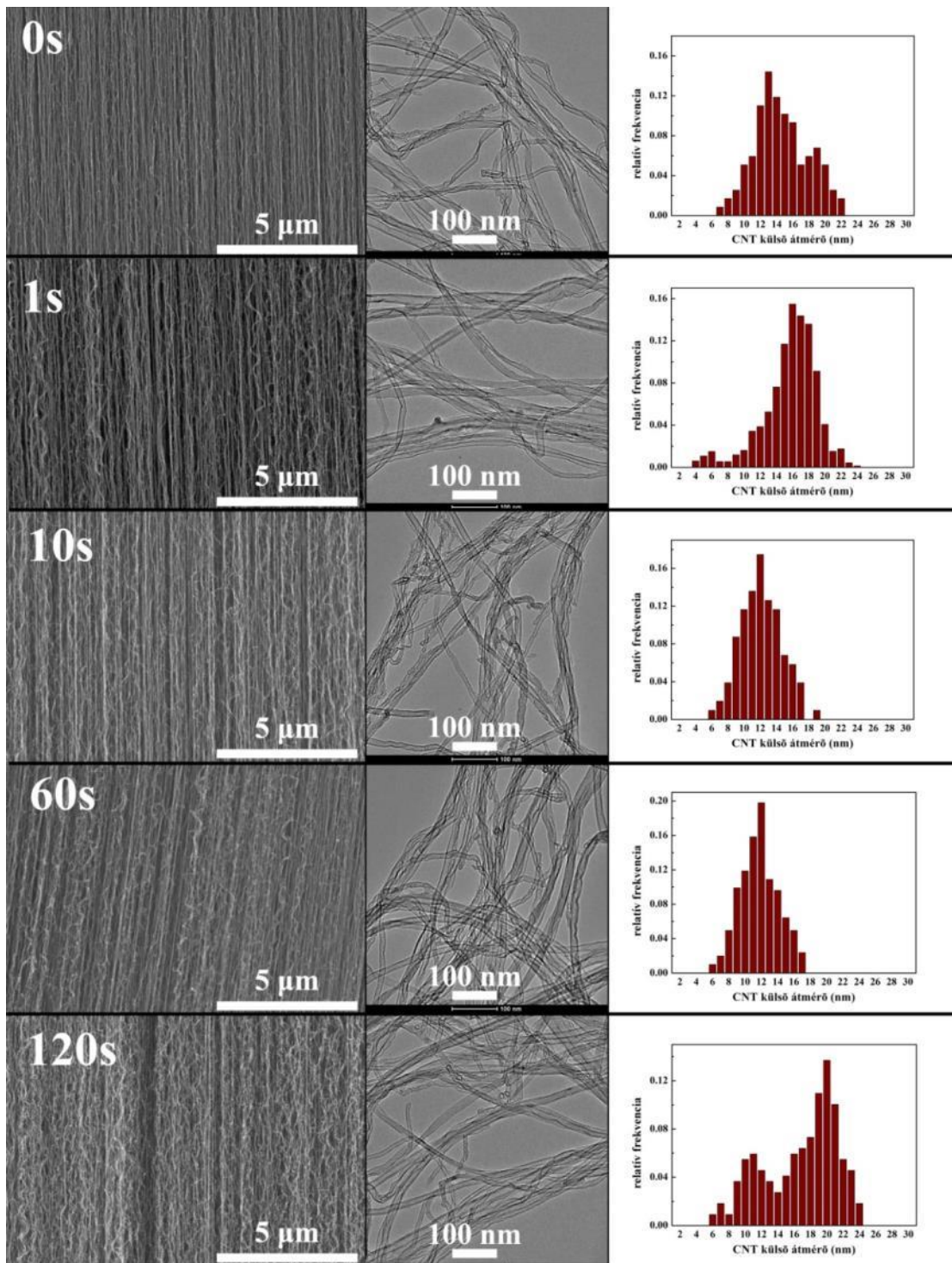
A maratást olyan katalizátor rétegeken végeztem, melyek előbb egy hidrogénes vakszintézisen estek keresztül, így kialakulhatott az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozón a most maszkként használt katalizátor. A katalizátor kezelés előtti rétegvastagsága az előző fejezetben már bemutatott eredményeknek megfelelően 4 nm volt. A maratást a 4.7. fejezetben bemutatott, sajátkészítésű merítő géppel végeztem, állandó 1 M-os NaOH koncentráció mellett, csak a maratás idejét változtattam (1 s, 10 s, 60 s, 120 s). A bemerítési és kihúzási sebesség gyorsnak mondható volt (1 cm/s), azért, hogy a maratás, tehát az oldatban tartás ideje minél pontosabb és reprodukálhatóbb legyen.

A katalizátor réteg vastagság hatásának tanulmányozásánál használt módszerrel jártam el itt is: A marat rétegeket vakszintézisnek vettem alá, majd pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam a keletkező nanorészecskéket, és azok méreteloszlását. Ennek összefoglaló ábrája a 25. ábra (következő oldal). A 0s-sel jelölt a kontroll minta, ami előzetesen nem lett lúggal maratva. Az eloszlásokon látható, hogy már az 1 másodperces maratás is jelentősen módosítja a katalizátorszemcsék méretét és eloszlását. Ez a tendencia 60 másodpercig fennáll, és egyre kisebb és homogénebb részecskék keletkeznek. 60 és 120 másodperc között azonban történik valami, ami miatt az aggregáció lép előtérbe, és az eredetinél nagyobb részecskeméret keletkezik, bár az homogénebb eloszlással, mint az eredeti, kontroll minta esetében.



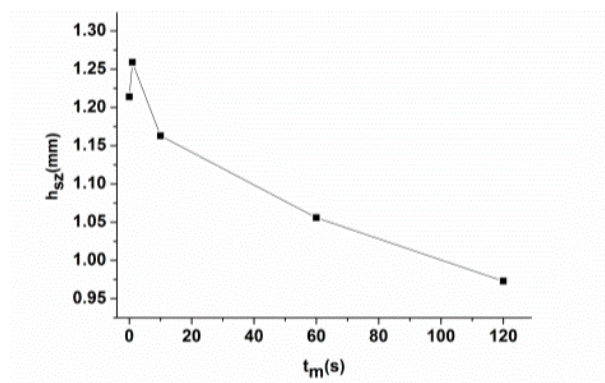
25. ábra: A maratási idő hatása a katalizátor részecskékre vakszintézis után

A módosított katalizátor rétegeken történő szintézis eredményeit a 26. ábra foglalja össze. Soronként a maratás ideje szerint halad sorba, kezdve a kontroll mintával.



26. ábra: A különböző merítési idejű katalizátor vékonyrétegeken növesztett szén nanocsövek SEM, TEM képe, és csőátmérő eloszlása.

A SEM felvételekből megállapítható, hogy az erdőt felépítő szén nanocsövek irányítottsága fokozatosan csökken a maratás idejének növelésével. A TEM felvételeken alapján készített átmérő eloszlásokat összehasonlítva a 25. ábrán látható részecskeméret eloszlással, a várt párhuzam fedezhető fel, hasonlóan mint az előző fejezetben. A kapott erdők magasságának vizsgálatát a 27. ábra mutatja be:



27. ábra: CNT erdő magasságok a maratási idő függvényében

Egy másodperces maratás után körülbelül 4%-os magasságnövekedést volt tapasztalható. Azonban a maratás idejének növekedésével fokozatosan csökkent a szintetizált CNT erdők magassága. Ennek okára még csak elméleteink vannak, melyeknek alapja, hogy a maratás során kialakuló árkokba, gödrökbe az olvadt katalizátorszemcse a szeparálódás során bejut, és ott ragad. Ha az alumínium-oxid hordozón a maratás során egyenletesen jelennek meg ezek a formációk, akkor várható az, ami tapasztalható a részecskeméret eloszlásban, vagyis hogy egyenletesebbé válik a részecskék, és ez által a szén nanocsövek átmérőjének eloszlása. Ebbe az elméletbe illik a 120 másodperces maratásnál tapasztalt nagyméretű részecskék megjelenése, mivel ha túl sokáig marjuk a felületet, akkor néhány mély gödör keletkezhet, amelyekbe összegyűlve a kisméretű részecskék összeolvadhatnak nagyobb, egyenletes átmérő mellett. Az elmélet igazolása még folyamatban van.

Összegezve elmondható, hogy a katalizátor rétegek lúgos maratása nem hozta a hozzá fűzött reményeket az erdő magasságának növelésében, de annál hatékonyabbnak mutatkozott arra, hogy homogénebbé tegye a katalizátor részecskeméret eloszlását, sőt, ahogy a 25. ábrán is látható, a maratási idő alkalmas megválasztásával ezen részecskék méretét is hangolni lehet a kezdeti katalizátor réteg vastagsága által meghatározotthoz képest.

### 5.5. Szén nanocső erdő növekedésének időbeli vizsgálata

Szerettünk volna többet tudni arról, hogy a PLD-vel készült katalizátor rétegeken nőtt szén nanocső erdők a szintézis során milyen ütemben érik el azt a magasságot, amit végül meglátunk a szintézis befejezésével. Ez azért is volt fontos, mert a 25 perces szintézis idő irodalmi adatok alapján lett meghatározva, de azt nem lehetett tudni, hogy ebben a rendszerben, amiben a PLD-vel készült katalizátorokon folynak kísérletek, ugyancsak megfelel-e ez a 25 perc.

Először egy próbakísérletet hajtottunk végre 40 perces szintézis idővel, de a kapott CNT erdő nem lett magasabb, sőt, kis mértékben alacsonyabb lett, mint a 25 percig, ugyanolyan katalizátoron és ugyanolyan paraméterek mellett szintetizált társa. Az hamar kiderült, hogy a klasszikus módszer, miszerint bizonyos időközönként megszakítjuk a szintézist, és mérés céljából kivesszük a mintát, csak körülményesen, sok idő és anyagráfordítással lehetne kivitelezni. Ezen felül a pontossága is vitatható lenne, mert a szintézis eleje a gázok keveredése miatt mindig 1 perc bizonytalanságot vinne a mérésbe.

Egy olyan módszert kellett kigondolni, ami *in situ*, közvetlenül képes mérni az erdő növekedését a szintézis idő függvényében. Erre bonyolult megoldásokat lehet találni, főleg speciális reaktorok képében, amik úgy vannak kialakítva, hogy látható legyen a folyamat, vagy valamilyen elektromágneses hullámmal való kölcsönhatást kihasználva lehessen mérni a növekedés mértékét.

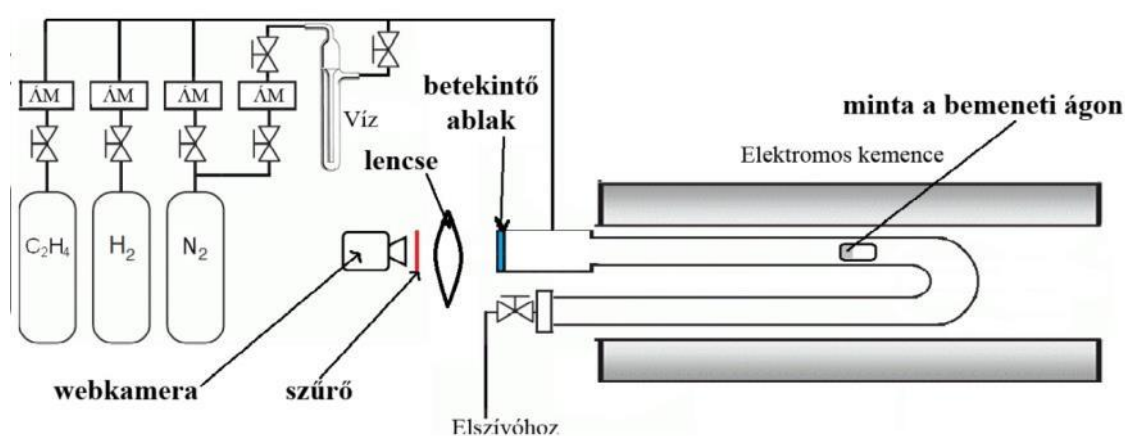
Az általunk használt megoldás sokkal egyszerűbb: lefilmeztük a növekedést. Ehhez meg kellett oldani pár kisebb problémát, amik a következők voltak:

- A csökemence és a használt reaktor nem teszi lehetővé, hogy oldalról vegyük fel a növekedést – ebből kifolyólag csak is szemből lehetett a problémát megközelíteni.
- Szemből nézve majdnem egy méterről kellene felvenni egy mm nagyságú eseményt úgy, hogy a kép elfogadhatóan éles legyen a későbbi értékeléshez.
- Az U alakú reaktorban a minta mindig a kimeneti ágban volt elhelyezve, hogy a gáznak legyen ideje felmelegedni az áramlás során. Ebben a kimeneti ágban az a szakasz, ahol erdő képes volt nőni, egy 8 cm-es szakasz. Azonban a kimeneti cső végére nem rakhattunk ablakkal ellátott lezáró dugót, mert az etilénből

származó, nem szén nanocsőként leváló szerves anyagok gőzei gyorsan lecsapódnak azon a területen, eltakarva a mintát.

- A bemeneti ágban az a szakasz, ahol CNT erdő képes nőni, mindössze 2 cm, és az ott szintetizált erdő magassága maximum a fele tud lenni a kimeneti ágban szintetizált erdőkének.

A végső megoldásként végül a bemeneti ágat használtuk, a felvétel készítését pedig egy átalakított web kamera végezte, amely a saját objektívje helyett egylencsés optikát és látható fény szűrőt kapott. Az összeállított rendszer sematikus ábrája az egész CCVD szintézisrendszerrel együtt a 28. ábrán látható.



28. ábra: megfigyelő rendszer sematikus rajza a CCVD szintézisrendszerben

A betekintő ablak egy speciális reaktorzáró dugó, ahol a gáz derékszögben érkezik a reaktortérbe, a reaktorral szemben pedig egy síküveg lap van elhelyezve. A web kamera optikája egy 15 cm-es fókusztávolságú lencséből áll úgy, hogy a web kamera lencserendszere kiszerezésre került (és vele az IR szűrő is). A lencse egy állítható forgótubusra lett szerelve, így a megfelelő fókusztáv állítható ebben az egylencsés optikai rendszerben. A beállítást követően 1 méterről lett az minta képe leképezve a web kamera CCD chipjére úgy, hogy az a felvételezés során 8-9 szerez nagyításnak feleljen meg, ami megfelelt a követelményeknek. A látható fény szűrőre azért volt szükség, mert a külső fények nagyon bezavartak a felvétel során, de a közeli IR tartományban, ahol a web kamera CCD chipje még képes látni, ott a mintatartó csónak és a nanocső erdő izzás közben tökéletesen látható maradt.

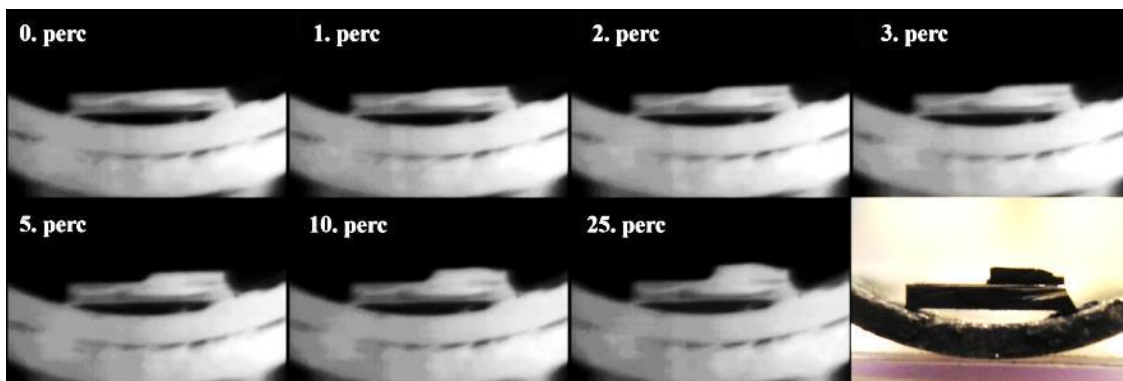
Az összeszerelt szén nanocső erdő magasságát megfigyelő rendszer működés közben a 29. ábrán látható:



**29. ábra: A szén nanocső erdő magasság figyelő rendszer működés közben**

A megfelelő beállításhoz a reaktor csőkemencébe helyezése után 5 perc állt rendelkezésre, amíg a hidrogénes redukció lezajlott. A felvétel pontosan 1 perccel az etilén indítása előtt lett elindítva, így a katalízis kezdetének időpontja jól detektálható.

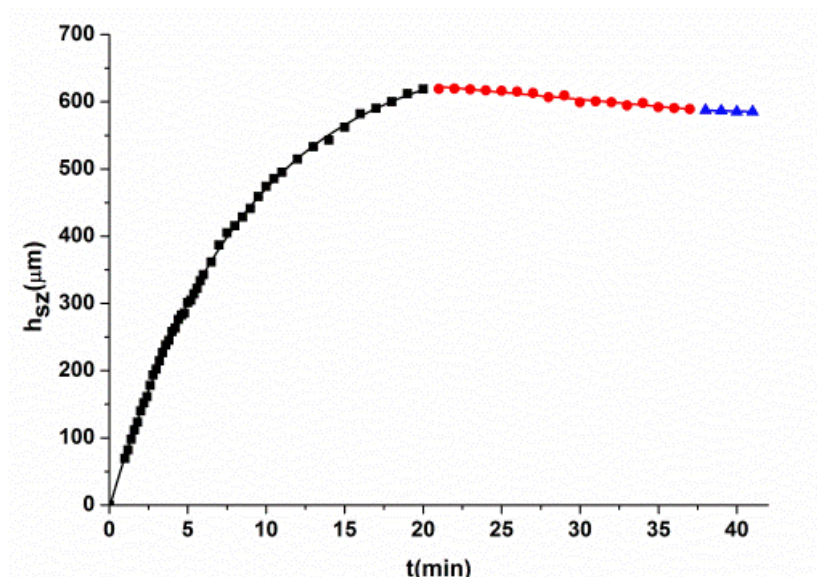
A kapott felvételtől képkockák időrendben a 30. ábrán láthatók:



**30. ábra: Egy felvételtől néhány képkocka és a szintetizált CNT erdő**

A képeken látható Si lapka úgy lett kiválasztva, hogy csak egyik felén legyen katalizátor réteg, így adva viszonyítási alapot a katalizátorral nem fedett hordozóként használt részhez. A kapott CNT erdő magassága a vártak megfelelően kisebb lett, de ez nem okozott komolyabb problémát, magát a növekedés ütemét jól meg lehetett figyelni.

Több felvétel is készült, ezek közül lett kiválogatva a fent látható felvételtől kivágott képsorozat. Ugyanerre a mintára az idő – erdő magasság görbe a 31. ábrán látható:



**31. ábra: A nanocső erdő növekedéséről rögzített in-situ felvétel alapján készült erdőmagasság - idő diagram**

Ennél a mintánál a felvétel 40 percre ment úgy, hogy a vége előtt 5 perccel a vízgőzt rendszerbe juttató nitrogén gáz áramlását leállítottam. A görbe három részre osztható: az első (fekete) egy exponenciális függvény szerint halad, általános képlete:  $h_{sz} = A \cdot (1 - e^{-Rt})$ . Ez a függvény a többi felvételtől készített görbére is illeszthető erre a szakaszra, csak  $A$  és  $R$  értékei változnak (a felrajzolt példában  $A = 685 \mu\text{m}$ ,  $R = 0,1175 \text{ 1/s}$ ). Az  $A$  paraméter egy elméleti maximális magasságot ad meg ( $t \rightarrow \infty$ ), míg  $R$  egyfajta sebesség meghatározó paraméter. Azoknál a CNT erdőknél, ahol  $R$  nagyobb érték volt, hamarabb ért a görbe a pirossal jelölt második szakaszba. Ebben a szakaszban egy lineáris csökkenés figyelhető meg. Ezt a csökkenés megállítható, ha leállítjuk a vízgőz bevezetését a rendszerbe, mint a felhozott példa esetében. Ekkor jelentkezik a kék szakasz, ami egy vízszintes egyenes, itt az erdő magassága nem változik. Ha a vízbevezetést nem zárjuk el, akkor ez a szakasz nem jelentkezik. Ebből az következik, hogy a piros egyenes nem más, mint a vízgőz szén nanocsővekre gyakorolt lassú oxidációja. A fekete görbe és a piros egyenes metszésében lévő ponttól kezdve az egyensúly eltolódik az oxidáció felé, és ez az a pont, ahol a szintézist (vagy a

vízgőz bevezetésének gázáramát) le kell állítani a maximális erdőmagasság eléréséhez. Ennek a pontnak a helyzete az eddigi tapasztalatok alapján függ  $R$  és  $A$  értékétől. Az eddig elvégzett mérésekből sejthető, hogy ez a két paraméter függ a katalizátor réteg tulajdonságaitól, azonban ennek bizonyítására további, nagyszámú mérést kell végezni, több adatot kell összegyűjteni eme összefüggés felderítéséhez.

Összefoglalva: sikerült filmre venni a szén nanocső erdők növekedését, és az ezekből meghatározott erdőmagasság – idő diagram segítségével megmutattuk, hogy az magasság maximalizálásához szükséges szintézis idő változhat bizonyos paraméterektől, melyek meghatározása, pontosítása, katalizátor rétegtől való függésének kiderítése jelenleg is folyik.

## 6. Összefoglalás

Diákköri munkám során célul tűztük ki szén nanocső erdők növesztését CCVD technikával, PLD eljárással kontrolláltan növesztett katalizátor rétegeken. Vizsgálataim során az alábbi paraméterek hatását tanulmányoztam a növesztett erdők tulajdonságaira nézve:

- hidrogén bevezetése szintézis előtt és közben,
- nyomnyi mennyiségű vízgőz bevezetése szintézis közben,
- katalizátor rétegvastagság változtatása,
- a katalizátor vékonyrétegek lúgos maratása,
- a szén nanocső erdők magasságának változása az idő függvényében szintézis közben.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a hidrogénes kezelés jelentősen befolyásolja a rétegből kialakuló szemcsék méretét és méreteloszlását, valamint az erdőt felépítő szén nanocsövek átmérőjét, átmérő eloszlását, továbbá jelentős hatással van a termék morfológiájára, grafitosságára is.

Bizonyítottam, hogy a vízgőz bevezetése egy ideig segít megőrizni a katalizátor szemcsék aktivitását, ezáltal emeli a növeszthető erdők magasságát. Ugyanakkor hosszabb idő elteltével épp a vízgőz kezdi roncsolni a szén nanocsöveket, csökkentve az CNT erdők magasságát.

Tanulmányoztam, miként hat a PLD-vel pontosan kialakított katalizátor vékonyréteg vastagsága az erdőkre: igazoltam, hogy a katalizátor vékonyréteg vastagságának kontrollálásával képesek vagyunk szabályozni a szintetizált CNT erdők nanocsöveinek átmérőjét, felszámát, irányítottságát és a csövek hosszát is.

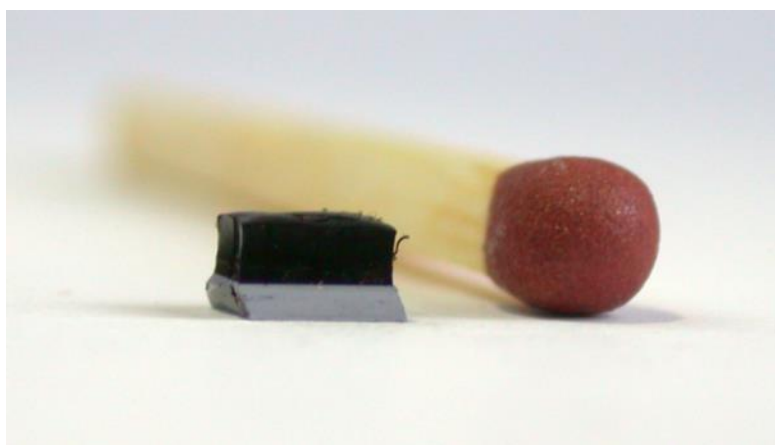
A katalizátor vékonyréteg mérgeződésének ellensúlyozására maratási technikát dolgoztam ki, ami szintén jelentősen befolyásolta a szintézist. Jóllehet, a lúgos maratás nem eredményezte az erdő magasságának növekedését, de további hatékony kontrollálási lehetőséget jelent a katalizátor részecskék homogén méreteloszlásához.

A maratáshoz egy sajátkészítésű merítő gépet építettem, mely számítógépes kommunikációval irányítható, és tökéletesen képes a merítés paramétereit kontrollálni, akár igény szerinti bonyolult programokat is kezel, ezáltal pedig reprodukálhatóvá teszi a vele végzett maratásokat.

A vékonyrétegeket hordozó Si lapok vágásánál jelentkező problémára – mely a vékonyréteg leválasztás során hordozótartó keret maszk hatása miatt alakul ki – készítettem egy sajáttervezésű, vékonyrétegek ellenőrzésére szolgáló reflexiós polaroszkópot, mely segítségével az egymáson eltolódott vékonyrétegek, valamint a keret által kitakart terület nyoma könnyedén láthatóvá válik az Si lapon, és így a hozzá köthető kellemetlenségek megszűnnek, valamint a vágási folyamatot is gyorsabbá, a rétegépítést pedig pontosabbá lehet vele tenni.

A szén nanocső erdők növekedésének időbeli követésére egyedi rögzítési módszert fejlesztettünk, amivel *in situ* módon követtük az erdő növekedését a szintézis előrehaladtával. Az így kapott erdőmagasság – idő diagram számos újabb információt szolgáltatott a CNT erdő magasságáról, és a szintézist befolyásoló paraméterek szerepéről. Sejtésünk szerint további mérések elvégzésével gyűjtött adathalmaz segítségével eme befolyásoló paraméterek összefüggéseit is kideríthetjük, amely egy későbbi jól kontrollált növekedési modell felállításához szükséges.

Összefoglalva elmondható, hogy a PLD módszer kiválóan használható pontos és szabályozott vastagságú, összetételű katalizátor vékonyrétegek előállítására, amelyen aztán, a megtalált szintézis paraméterek mellett mm magas szén nanocső erdők állíthatók elő CCVD szintézissel (32. ábra). A két eljárásban használt paraméterek hatásainak ismeretében pedig egy jól szabályozható módszert sikerült kidolgoznunk ezen CNT erdők előállítására.



32. ábra: PLD és CCVD eljárással készült mm magas szén nanocső erdő

## 7. Irodalomjegyzék

- 1 W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zou, R.A. Zhao and G. Wang, *Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes*, Science, 1996, **274**, 1701-1703.
- 2 S. Noda, K. Hasegawa, H. Sugime, K. Kakehi, Z.Y. Zhang, S. Maruyama and Y. Yamaguchi, *Millimeter-thick single-walled carbon nanotube forests: Hidden role of catalyst support*, Jpn J ApplPhys, 2007, **46**, L399-L401.
- 3 C. Mattevi, C.T. Wirth, S. Hofmann, R. Blume, M. Cantoro, et al, *In-situ X-ray photoelectron spectroscopy study of catalyst-support interactions and growth of carbon nanotube forests*, J PhysChem C, 2008, **112**, 12207-12213.
- 4 S. Sakurai, H. Nishino, D. N. Futaba, S. Yasuda, , M. Yumura, K. Hata et al, *Role of subsurface diffusion and Ostwald ripening in catalyst formation for SWNT forest growth*, J Am ChemSoc, 2012, **134**, 2148-2153.
- 5 J. Robertson, G. F. Zhong, C.S. Esconjauregui, B. C. Bayer, C. Zhang, M. Fouquet and S. Hofmann, *Applications of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition*, Jpn J ApplPhys, 2012, **51**, 01AH01 1-8.
- 6 N. Halonen, K. Kordas, G. Toth, T. Mustonen, J. Maklin, J. Vahakangas, P. M. Ajayan, and R. Vajtai, *Controlled CCVD synthesis of robust multiwalled CNT films* J PhysChem. C, 2008, **112**, 6723-6728.
- 7 K. Hata, Don N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima, *Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes*, Science, 2004, **306**, 1362-1364.
- 8 T. Arcos, P. Oelhafen and D. Mathys, *The influence of catalyst chemical state and morphology on carbon nanotube growth*, J PhysChem B, 2004, **108**, 7728-7734.
- 9 D.P. Burt, M.W. Whyte, J.M.R. Weaver, A. Glidle, J.P. Edgeworth, J.V. Macpherson and P.S. Dobson, *Effects of metal underlayer grain size on carbon nanotube growth*, J PhysChem C, 2009, **113**, 15133-15139.
- 10 R. G. Lacerda, K. B. K. Teo, A. S. Teh, M. H. Yang et al., *Thin-film metal catalyst for the production of multi-wall and single-wall carbon nanotubes*, J ApplPhys, 2004, **96**, 4456-4462.

- 11 Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P. N. Provencio, *Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass*, Science, 1998, **282**, 1105-1107.
- 12 Y. Yao, L. K. L. Falk, R. E. Morjan, O. A. Nerushev, E. E. B. Campbell, *Synthesis of carbon nanotube films by thermal CVD in the presence of supported catalyst particles. Part I: The silicon substrate/nanotube film interface*, J Mat. Sci: Mat. in Electronics, 2004, **15**, 533-543.
- 13 G. Eres, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, H. Cui, *In situ control of the catalyst efficiency in chemical vapor deposition of vertically aligned carbon nanotubes on predeposited metal catalyst films*, ApplPhys Lett, 2004, **84**, 1759-1761.
- 14 E. Teblum, Y. Gofer, C. L. Pint and G. D. Nessim, *Role of catalyst oxidation state in the growth of vertically aligned carbon nanotubes*, J PhysChem C, 2012, **116**, 24522-24528.
- 15 M. Dubosc, S. Casimirius, M.-P. Besland et al, *Impact of the Cu-based substrates and catalyst deposition techniques on carbon nanotube growth at low temperature by PECVD*, J. Microelectronic Engineering, 2007, **84**, 2501-2505.
- 16 D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2011
- 17 D. B. Chrisey and G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994
- 18 Robert Eason editor, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Inc., New Yersey, 2007
- 19 S. Neralla, S. Yarmolenko, J. Sankar, J V. Shanov et al *The Effect of substrate and catalyst properties on the growth of multi-wall carbon nanotube arrays*, Materials Research Society (Symposium Proceedings), 2005, **900**, 433-438.
- 20 M. Gaillard, E. Amin-Chalhoub et al, *Laser for carbon nanotubes: From the PLD deposition of the catalytic layer to the thermal characterization by nanosecond pulsed laser*, AIP Conference Proceedings, 2012, **1464**, 179-189.
- 21 T. Ižák, M. Veselý, T. Daniš, M. Marton, M. Michalka and M. Kadlečíková, *Analysis of catalytic growth of carbon nanotubes by ACCVD method*, J Phys: Conference series, 2008, **100**, 072008 1-5.

- 22 M. Mohammad, M.B. Khan, T.A. Sherazi, J. Anguita, D. Adikaari, *Fabrication of Vertically Aligned CNT Composite for Membrane Applications Using Chemical Vapor Deposition through In Situ Polymerization*, J NanoMat, 2013, **713583**, 5p.
- 23 B. Wu, WW. Li, D. An, SX. Zhao, YX. Wang, *Electro-casting aligned MWCNTs/polystyrene composite membranes for enhanced gas separation performance*, J Membrane Sci, 2014, **462**, 62-68.
- 24 Y. Hayamizu, T. Yamada, K. Mizuno, RC. Davis, DN. Futaba, M. Yumura, K. Hata, *Integrated three-dimensional microelectromechanical devices from processable carbon nanotube wafers*, Nat Nanotech, 2008, **3(5)**, 289-294.
- 25 M.S.M. Saheed, N.M. Mohamed, Z. A. Burhanudin, *Optimum design of ionization-based gas sensor using vertically aligned multiwalled carbon nanotubes array*, Sensors and Actuators B-Chem, 2014, **199**, 232-238.
- 26 YQ. Jiang, LW. Lin, *A two-stage, self-aligned vertical densification process for as-grown CNT forests in supercapacitor applications*, Sensors and Actuators A-Phys, 2012, **188**, 261-267.
- 27 L. Basirico, G. Lanzara, *A monolithic functional film of nanotubes/cellulose/ionic liquid for high performance supercapacitors*, J Power Sources, 2014, **271**, 589-596
- 28 A. Ahnood, H. Zhou, Q. Dai, Y. Vygranenko, Y. Suzuki, M. R. Esmaeili-Rad, G. Amaratunga, A. Nathan, *Vertical CNT-Si Photodiode Array*, Nano Lett, 2013, **13**, 4131-4136
- 29 C. E. Koksai, E. Ekici, *Applications and performance of a nanoreceiver with a carbon nanotube antenna forest*, IEEE Wireless Communications, 2012, **19**, 52-57
- 30 A. Navitski, G. Muller, V. Sakharuk, A. L. Prudnikava, B. G. Shulitski, V. A. Labunov, *Efficient high-current field emission from arrays of carbon nanotube columns*, J Vacuum Sci & Tech B, 2010, **28**, C2B14-C2B19