

SZÉN NANOCSSÖVEK VIZSGÁLATA ÉS MÓDOSÍTÁSA IONSUGARAS ÉS PÁSZTÁZÓSZONDÁS MÓDSZEREKKEL

Ph.D. értekezés

OSVÁTH ZOLTÁN

Témavezető: Dr. BIRÓ LÁSZLÓ P., MTA doktora
MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet (MFA),
Nanotechnológia Főosztály

Konzulens: Prof. GYULAI JÓZSEF, MTA rendes tagja
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME),
Kísérleti Fizika Tanszék

MTA MŰSZAKI FIZIKAI ÉS ANYAGTUDOMÁNYI KUTATÓINTÉZET

2006

1.	BEVEZETÉS.....	4
2.	SZÉN NANOCSSÖVEK	6
2.1.	<i>SZÉN NANOCSSÖVEK ATOMI ÉS ELEKTRONSZERKEZETE</i>	6
2.2.	<i>SZÉN NANOCSSÖVEK FIZIKAI TULAJDONSÁGAI</i>	18
2.3.	<i>SZÉN NANOCSSÖVEK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK FŐBB MÓDSZEREI</i>	20
2.3.1.	<i>Nanocsövek előállítása elektromos ívkisülésben</i>	20
2.3.2.	<i>Nanocsövek előállítása lézeres elpárologtatással</i>	23
2.3.3.	<i>Nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával</i>	24
2.3.3.1.	<i>Többfalú nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával ..</i>	25
2.3.3.2.	<i>Egyfalú nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával</i>	26
2.3.4.	<i>Repülő (lebegő) katalizátoros módszer.....</i>	27
2.4.	<i>SZÉN NANOCSSÖVEK TISZTÍTÁSA</i>	29
2.5.	<i>IONOKKAL BESUGÁRZOTT SZÉN NANOCSSÖVEK.....</i>	31
3.	KÍSÉRLETI MÓDSZEREK	40
3.1.	<i>ION- ÉS RÖNTGENSUGARAS MÓDSZEREK</i>	40
3.1.1.	<i>Rutherford-visszaszórásos spektrometria (RBS).....</i>	40
3.1.2.	<i>Ionok által gerjesztett röntgensugaras analízis (PIXE).....</i>	43
3.1.3.	<i>Röntgenfluoreszcencia analízis (XRF).....</i>	45
3.2.	<i>PÁSZTÁZÓSZONDÁS MÓDSZEREK</i>	49
3.2.1.	<i>Pásztázó alagútmikroszkópia (STM).....</i>	49
3.2.1.1.	<i>Szén nanocsövek leképezése pásztázó alagútmikroszkóppal.....</i>	53
3.2.2.	<i>Atomerő mikroszkópia (AFM).....</i>	56
4.	EREDMÉNYEK	58
4.1.	<i>KATALITIKUS CVD MÓDSZERREL ELŐÁLLÍTOTT TÖBBFALÚ SZÉN NANOCSSŐ MINTÁK KÉMIAI TISZTÍTÁSÁNAK HATÁSA</i>	58

4.2. <i>Ar⁺ IONOKKAL BESUGÁRZOTT SZÉN NANOCSONYOK VIZSGÁLATA STM ÉS STS</i>	
<i>MÓDSZEREKKEL</i>	62
4.2.1. <i>Egyfalú szén nanocsövek kis dózisú besugárzása</i>	62
4.2.2. <i>Többfalú szén nanocsövek besugárzása</i>	68
5. TÉZISEK	83
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	85
PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK	86
IRODALOMJEGYZÉK	96

1. BEVEZETÉS

A szén nanocsövek a fullerének családjába tartozó grafitos, csőszerű nanoszerkezetek. Jellemző átmérőjük az 1 - 50 nm tartományban van, hosszúságuk meghaladhatja a 10 μm -t, vagy újabban a több millimétert! A szén nanocsöveket S. Iijima fedezte fel 1991-ben [1], amikor ívkisüléssel előállított ún. fulleren korom (*fullerene soot*) mintát vizsgált transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM). Felfedezésük után a szén nanocsövek kutatása az egyik erőteljesen virágzó kutatási területté vált, fizikusok, vegyészek, és az anyagtudomány művelői egyaránt nagy figyelemmel fordultak az elmúlt évtizedben e parányi objektumok világa felé. Mindez azért történt, mert a szén nanocsövek egyedi és igen különleges vezetési és mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Különleges tulajdonságaik miatt a szén nanocsövek rengeteg területen nyerhetnek alkalmazást, mint például a nanoelektronikában [2, 3], kompozit anyagok készítésében (úgy elektromos, mint mechanikai tulajdonságok javítására), vagy sík képernyők [4], illetve téremissziós lámpák gyártásában (e termékek ipari termelése a küszöbön áll) [5]. A szén nanocsöveket tűként is alkalmazzák atomerő mikroszkópban (AFM) [6]. Ilyen nanocső hegyű AFM tűk már kaphatók a kereskedelemben.

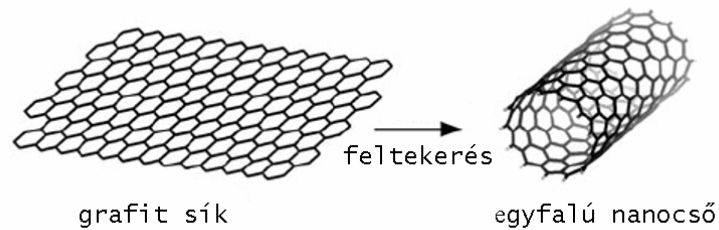
A szén nanocsövek vizsgálatával 2000 szeptemberétől foglalkozom. Az EU FP5-ös NANOCOMP kutatóképző hálózat (*Research Training Network*) keretében kezdtem el munkámat a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetben (MFA) és fő feladatomban a különböző módszerekkel előállított szén nanocső minták pásztázó alagútmikroszkópos (STM) jellemzése volt. A jelen disszertáció első részében a szén nanocsövek atomi és elektronszerkezetéről, tulajdonságairól, valamint további alkalmazási lehetőségeiről lesz szó. Szintén az első részben összefoglalom a legfontosabb szén nanocső előállítási módszereket és az alkalmazott tisztítási eljárásokat. A második részben azokat a kísérleti módszereket mutatom be, amelyeket a szén nanocsövek

vizsgálatára alkalmaztam. Végül a harmadik részben mutatom be a kísérleti eredményeket, amelyekkel hozzájárulni kívántam a szén nanocsövek kutatásához, kiemelve a szén nanocsövek pásztázó alagútmikroszkópos (STM), illetve pásztázó alagútspektroszkópiás (STS) vizsgálatából kapott eredményeket. Ez a kutatás az EU5 NANOCOMP, „*Large scale synthesis of carbon nanotubes and their composite materials*” című projekt keretében folyt, és a vizsgált nanocsövek nagyrészt a projektben együttműködő külföldi partnerektől származtak. A kutatás hazai forrásait az OTKA T030435, T043685, és T043704 szerződések teremtették meg. A kutatási eredményekből keletkezett közleményeket a *Publikációs jegyzék* tartalmazza (A1 – A7, B8 – B28, D32 – D44, E45 – E70).

2. SZÉN NANOCSÖVEK

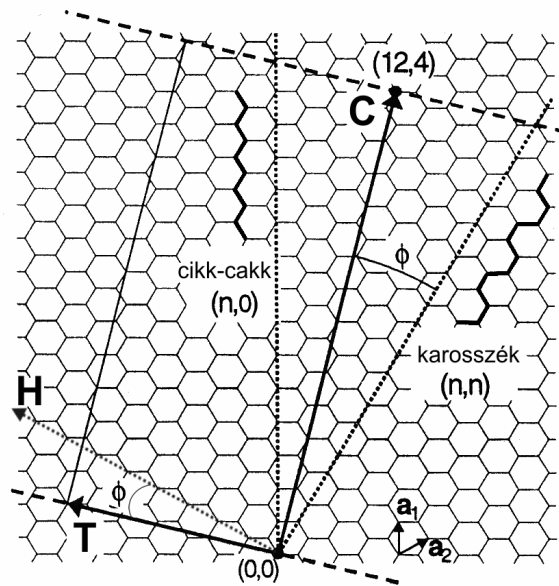
2.1. SZÉN NANOCSÖVEK ATOMI ÉS ELEKTRONSZERKEZETE

Az egyfalú szén nanocsövet úgy lehet elképzelni, mint egyetlen grafitsík feltekeréséből nyert tökéletes hengert (lásd 2.1. ábra). A grafitsík hatszöges rácsot alkotó, sp^2 hibridállapotú szénatomokból áll.



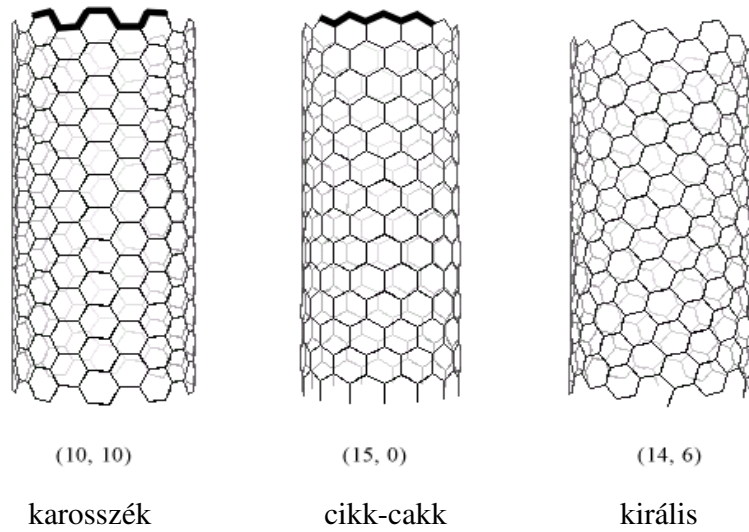
2.1. ábra. Grafitsík feltekeréséből nyert egyfalú szén nanocső.

A grafitsík feltekerésének módját a 2.2. ábra szemlélteti: a $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ vektor kezdő és végpontját egymásra illesztjük, így a \vec{C} vektor hossza meghatározza a nanocső átmérőjét. A \vec{C} -re merőleges \vec{T} vektor a feltekerés során keletkező nanocső tengelye irányába mutat. Az \vec{a}_1 és \vec{a}_2 egymással 60° -ot bezáró egységvektorok n , m szorzói egyértelműen azonosítják és leírják a kapott nanocsövet. Minden egyes (n,m) egész számpáros különböző feltekerésű nanocsöveknek feleltethető meg.



2.2. ábra. Grafitsík feltekerésének módja: A $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ vektor kezdő és végpontját fedésbe hozzuk úgy, hogy közben hengerré tekerjük a grafit síkot. $n = m$ esetén „karosszék” típusú nanocsövet kapunk, $m = 0$ esetén pedig „cikk-cakk” nanocsövet. \vec{T} a nanocső tengelye irányába mutat, a ϕ pedig a „karosszék” iránnyal bezárt szöget, a királis szöget jelöli.

Ha $n = m$, akkor ún. „karosszék” típusú nanocsöveket kapunk a feltekerés során, $m = 0$ esetén pedig „cikk-cakk” nanocsöveket. Az első esetben vannak olyan C-C kötések, amelyek merőlegesek a nanocső tengelyére, az utóbbi esetben pedig olyan kötések vannak, amelyek azzal párhuzamosak (lásd a 2.3. ábrán). Ha valamennyi C-C kötés az előbbi két esettől eltérő szöget zár be a tengellyel, akkor ún. „királis” nanocsöveket kapunk. A ϕ királis szöggel jellemezzük a \vec{C} feltekerési vektor $n = m$ iránnyal (karosszék irány) bezárt szögét. A 2.2. ábrán jelölt \vec{H} vektor merőleges a karosszék irányra, így a \vec{H} és a \vec{T} vektorok által bezárt szög szintén a ϕ királis szöget adja meg.



2.3. ábra. „Karosszék” típusú nanocsövekben vannak olyan C-C kötések, amelyek merőlegesek a nanocső tengelyére, míg “cikk-cakk” nanocsövekben olyan kötések vannak, amelyek azzal párhuzamosak. “Királis” nanocsövekben valamennyi C-C kötés az előbbi két esettől különböző szöget zár be a tengellyel.

A 2.4. ábrán bemutatunk néhány példát, ahol atomi felbontású STM felvételek segítségével meghatározták a nanocsövek kiralitását [7, 8]. Minden (n, m) pár egy adott ϕ kiralitású és d átmérőjű nanocsőnek felel meg [8]:

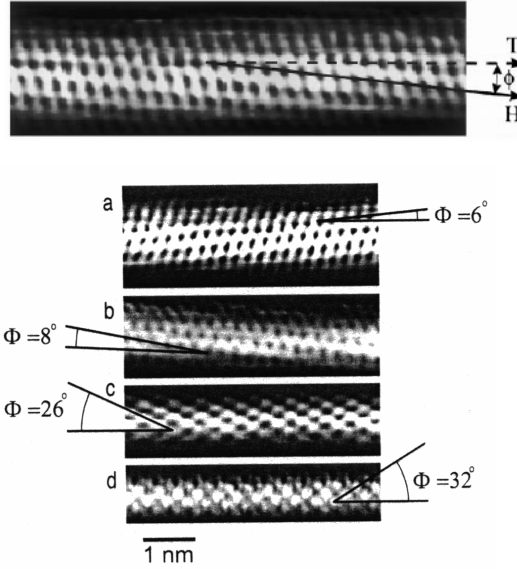
$$\phi = \arccos[\sqrt{3}(n + m) / 2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}] \quad (1)$$

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (2)$$

ahol $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,46 \text{ \AA}$. A 2.2. ábrán bemutatott példában $n = 12$ és $m = 4$, ami egy $d = 1,13 \text{ nm}$ átmérőjű, és $\phi = 16,1^\circ$ kiralitású nanocsőnek felel meg.

Egy szén nanocső szerkezete (kiralitása és átmérője) egyértelműen meghatározza a nanocső vezetési tulajdonságait. Így például egy $(12, 4)$ párossal jellemzett nanocső

félvezető tulajdonságú, de egy (12, 3) nanocső már vezető tulajdonságú, pedig csak kissé különbözik a \vec{C} vektora.

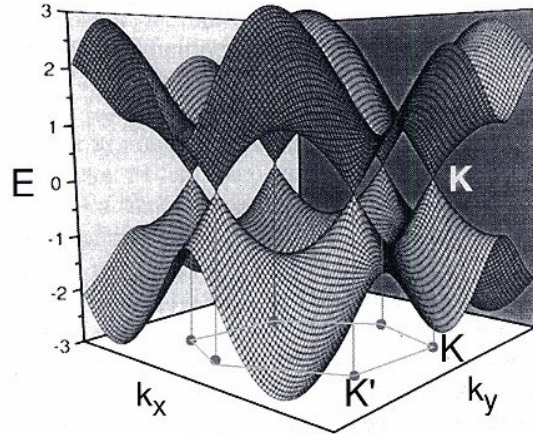


2.4. ábra. Egyfalú szén nanocsövek pásztázó alagútmikroszkópos (STM) felvételei atomi felbontásban [7, 8]. A felvételekről megállapíthatók a különböző ϕ királis szögek.

A grafén sp^2 hibridállapotú szénatomjai 120° -os szögű σ -kötéseket hoznak létre a síkban. A negyedik (p_z) vegyértékelektron, amely nem vesz részt a hibridizációban, a síkra merőleges π -orbitállal rendelkezik (π -elektron). A grafén és a szén nanocsövek vezetési tulajdonságai jól leírhatók akkor is, ha csak a delokalizált π -elektronok diszperziós relációját vesszük figyelembe, mivel lényegében csak ezek az elektronok vesznek részt a vezetésben [9, 10]. Szorosan kötött elektron közelítésben a π -elektronok diszperziós relációja, amelyek kötő (-) illetve lazító (+) pályákon lehetnek, az alábbi összefüggéssel írható fel [11]:

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (3)$$

ahol γ_0 a szomszédos atomok kölcsönhatási energiája (átviteli integrál), és $\gamma_0 \approx 2,7$ eV körül van [12]. A fenti diszperziós reláció háromdimenziós ábrázolását láthatjuk a 2.5. ábrán.



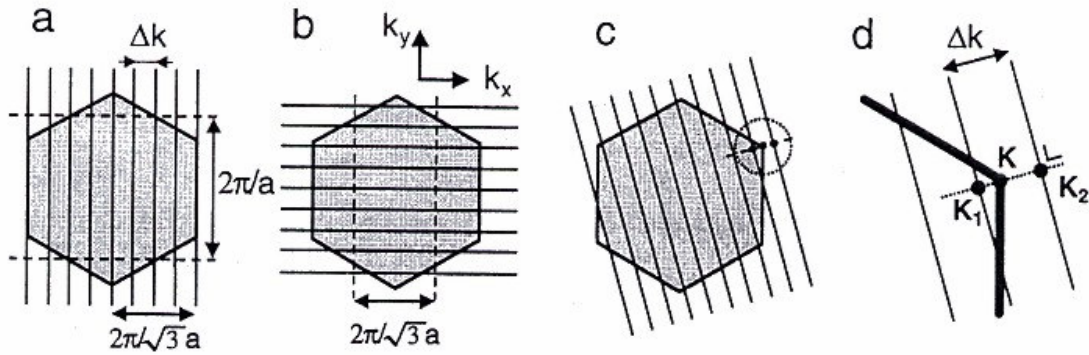
2.5. ábra. Grafén π -elektronjainak diszperziós relációja, szorosan kötött elektron közelítésben [13]. A kötő (teljesen betöltött) és lazító (betöltetlen) pályák a \mathbf{K} pontokban találkoznak (a Fermi energiánál).

Látható, hogy a Fermi felület a Fermi energiának megfelelő ($E = 0$) hatszög csúcsaira korlátozódik, azaz a két energiasáv a hatszög alakú Brillouin zóna csúcsaiban találkozik, meghatározva ezáltal a grafén vezetési tulajdonságát, mint nulla tiltott sávú félvezetőt. A Fermi nívó ezekre a \mathbf{K} csúcspontokra redukálódik, melynek koordinátáit a $\vec{K}_F \equiv \pm(\vec{b}_1 - \vec{b}_2)/3$, $\pm(2\vec{b}_1 + \vec{b}_2)/3$, és $\pm(\vec{b}_1 + 2\vec{b}_2)/3$ vektorok adják meg, ahol \vec{b}_1 és \vec{b}_2 a reciprok rácsvektorok, és $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Szén nanocső esetén a Fermi energia körüli megengedett elektronállapotokat meghatározhatjuk a

$$\vec{k}_\perp \cdot \vec{C} = 2\pi l \quad (4)$$

peremfeltétellel, ahol \vec{k}_\perp a hullámszámvektornak (\vec{k}) a nanocső tengelyére merőleges komponense, l pedig egész szám. A feltétel azt fejezi ki, hogy a nanocső kerülete mentén

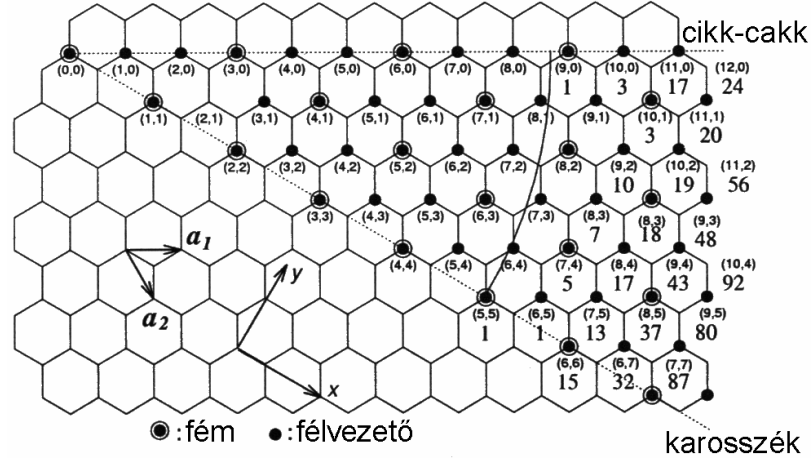
az elektronhullámok hullámhosszainak csak egészszámú többszöröse létezhet. Ennek megfelelően egy nanocső megengedett állapotai a reciprok térben egymással párhuzamos vonalak mentén vannak, melyek között $\Delta k_{\perp} = 2\pi/|\vec{C}| = 2/d$ távolság van, ahol d a nanocső átmérője. A 2.6. ábra szemlélteti ezeket a \vec{k} megengedett értékeiből álló párhuzamos vonalakat egy karosszék (a), egy cikk-cakk (b), és egy királis (c) nanocső esetén.



2.6. ábra. A \vec{k} hullámszámvektor megengedett értékei (párhuzamos vonalak) karosszék (a), cikk-cakk (b), és egy királis (c) nanocső esetén. A \mathbf{K}_1 és \mathbf{K}_2 olyan pontok, amelyek a párhuzamos vonalakon levő pontok közül a legközelebb vannak a \mathbf{K} ponthoz (d) [14].

Karosszék nanocső esetén a peremfeltétel $n\sqrt{3}k_x a = 2\pi l$ ($l = 0, 1, \dots, n$), és a megengedett k vonalak a k_y iránnyal párhuzamosak. Cikk-cakk nanocsővek esetén a $nk_y a = 2\pi l$ feltétel adódik ($l = 0, 1, \dots, n$), és a vonalak a k_x iránnyal párhuzamosak. Abban az esetben, ha a hatszög csúcspontjai rajta vannak a megengedett állapotnak megfelelő vonalon, akkor fémes típusú (nulla tiltott sávú) nanocsövet kapunk. Ilyenkor, adott $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ esetén, a $\pm(\vec{b}_1 - \vec{b}_2)/3$, $\pm(2\vec{b}_1 + \vec{b}_2)/3$, és $\pm(\vec{b}_1 + 2\vec{b}_2)/3$ csúcspontok akkor teljesítik a (4)-es peremfeltételt, ha $n - m = 3l$, ahol l egész szám [15, 16]. Ebből az következik, hogy minden karosszék nanocső fémes, valamint szintén fémes minden harmadik cikk-cakk és királis nanocső is. Ha $n - m \neq 3l$, akkor félvezető nanocsövet kapunk. A 2.7. ábrán láthatjuk, hogy különböző (n, m) értékek milyen típusú

nanocsöveknek felelnek meg. Megjegyezzük, hogy az ábrán bemutatott kép csak a görbületi effektusok [17] elhanyagolásával igaz.



2.7. ábra. Különböző (n,m) értékek esetén fémes vagy félvezető nanocsöveket kapunk. Minden karosszék nanocső fémes. Szintén fémes típusú minden harmadik cikk-cakk és királis nanocső is.

Tekintsünk egy \vec{k} hullámszámvektort a \vec{K}_F Fermi pont (\mathbf{K} -val jelölve a 2.6d. ábrán) közelében. Ha $|\vec{k} - \vec{K}_F| \ll 1$, akkor sorfejtés után a (3)-as egyenlet leegyszerűsíthető az alábbi formára [12, 16, 18]:

$$E - E_F = \frac{\sqrt{3}a}{2} \gamma_0 |\vec{k} - \vec{K}_F|. \quad (5)$$

Kimutatták, hogy félvezető nanocsövek esetén a \mathbf{K} ponttól az ehhez legközelebb eső \mathbf{K}_1 és \mathbf{K}_2 pontokig (lásd 2.6d. ábra) mindig $\Delta k/3$, illetve $2\Delta k/3$ távolság lesz, függetlenül a kiralitástól és az átmérőtől [12, 16, 18]. Ezek azok a pontok, ahol ún. Van Hove szingularitások jelennek meg a nanocső állapotosság görbéjében. Az első ilyen szingularitás tehát a \mathbf{K}_1 pontnál jelenik meg (ez van legközelebb a \mathbf{K} ponthoz). Ebben az esetben $|\vec{k} - \vec{K}_F| = \Delta k/3$, és figyelembe véve, hogy $\Delta k = 2/d$, a szingularitás az

$$E_1 = \pm \frac{1}{3} \left(\frac{\sqrt{3}a}{2} \gamma_0 \right) \frac{2}{d} = \pm a \gamma_0 / (\sqrt{3}d)$$

energiánál jelenik meg ($E_F=0$) a vegyérték- (-),

illetve a vezetési sávban (+). A második Van Hove szingularitás helyét (\mathbf{K}_2 pontnál) a $|\vec{k} - \vec{K}_F| = 2\Delta k/3$ összefüggés határozza meg: $E_2 = \pm 2a\gamma_0 / (\sqrt{3}d)$. A félvezető nanocső tiltott sávját pedig a

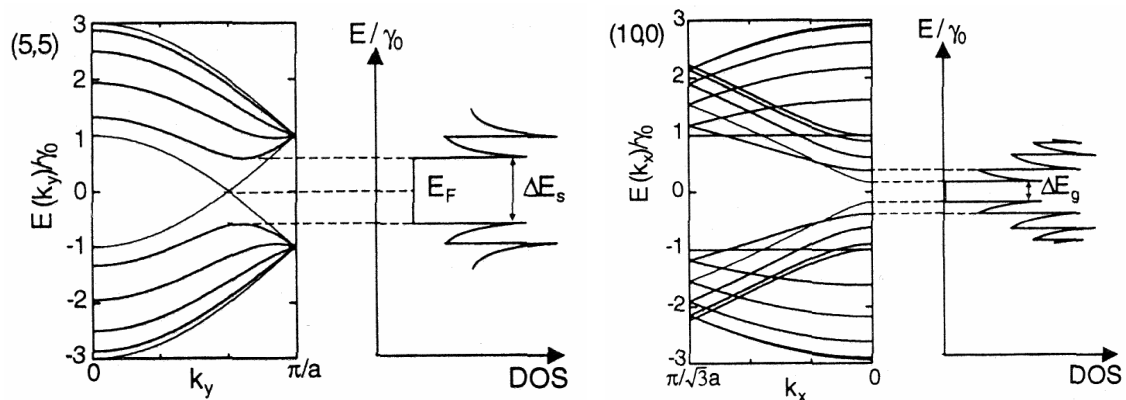
$$\Delta E_g = 2E_1 = 2a\gamma_0 / (\sqrt{3}d) \quad (6)$$

összefüggés adja meg.

Fémes nanocsövek esetén mindig van egy \vec{k} vonal, amely átmegy a \mathbf{K} Fermi ponton. Így a legközelebbi pont pontosan Δk távolságra van, a következő pedig $2\Delta k$ távolságra. Ezért az első és második szingularitás az $E_1 = \pm 3a\gamma_0 / (\sqrt{3}d)$, illetve $E_2 = \pm 6a\gamma_0 / (\sqrt{3}d)$ energiánál jelenik meg. Ebben az esetben a Fermi nívó alatt és felett található első Van Hove szingularitások közötti távolság:

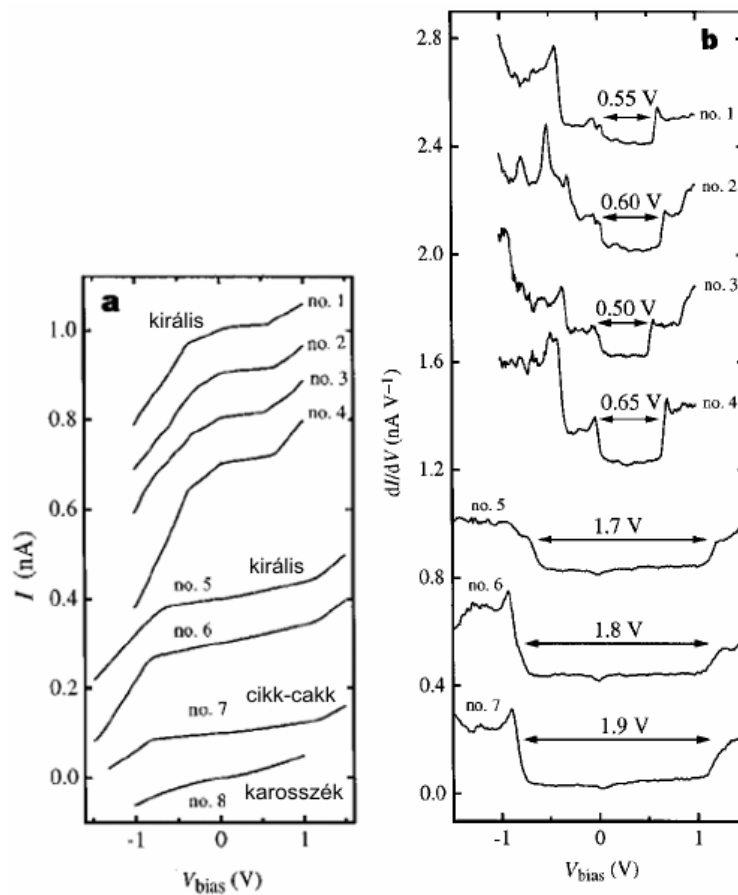
$$\Delta E_s = 2E_1 = 6a\gamma_0 / (\sqrt{3}d). \quad (7)$$

A fenti összefüggésekben látható, hogy ΔE_g és ΔE_s fordítottan arányos a nanocső átmérőjével, és adott átmérő esetén becsülhető a tiltott sáv nagysága. Például egy 1,4 nm átmérőjű egyfalú félvezető szén nanocső tiltott sávja 0,6 eV körül van. Nagy átmérők esetén ΔE_g és ΔE_s nullához közelednek, és végtelen átmérő esetén (grafén) eltűnnek. A 2.8. ábrán látható (5, 5) karosszék és (10, 0) cikk-cakk nanocső esetén az energiasáv diagramm és az ebből származó állapotsűrűség (DOS) görbe. Az első fémes, az utóbbi pedig félvezető nanocső. A hegyes csúcsok a DOS görbéken Van Hove szingularitásoknak felelnek meg (a megfelelő energiasáv diagrammokon a szingularitások helyén $\partial E / \partial k = 0$).



2.8. ábra. Energiasáv diagrammok és állapotosság görbék (5, 5) fémes és (10, 0) félvezető nanocsövek esetén [14]. Az állapotosság (DOS) görbéken látható hegyes csúcsok Van Hove szingularitásoknak felelnek meg.

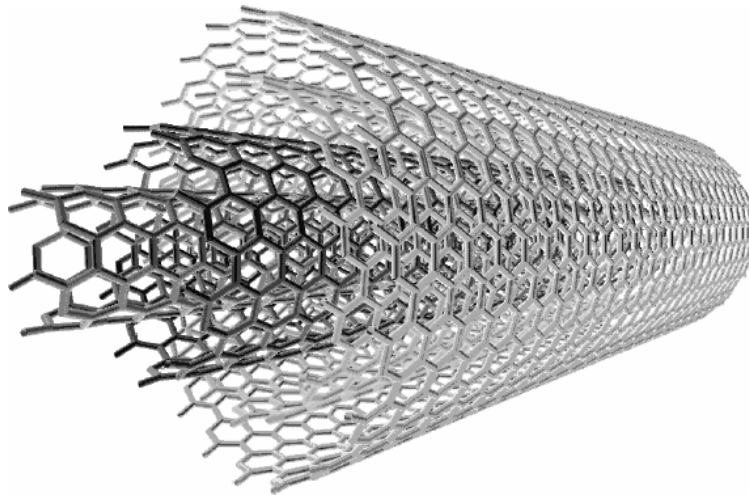
Egyfalú szén nanocsövek állapotosság-görbéit kísérletileg is megmérték ultranagy vákuumban és 4 K-en működő pásztázó alagútmikroszkóppal [7]. Egy adott nanocsövön mért áram-feszültség jelleggörbéből származtatott dI/dV görbe arányos a nanocső állapotosságával. Ilyen kísérleti görbéket láthatunk a 2.9. ábrán, félvezető és fémes nanocsövekre egyaránt. A kísérletileg meghatározott tiltott-sáv értékek jól egyeztek a fenti elmélet alapján számolt értékekkel.



2.9. ábra. Kísérletileg mért áram-feszültség jelleggörbék, illetve azok elsőrendű deriváltjai (dI/dV), melyek a lokális állapotsűrűséggel arányos mennyiségek. A félvezető nanocsövek esetén $\Delta E_g \cong 0,5-0,6$ eV, vezető nanocsövek esetén $\Delta E_s \cong 1,7-1,9$ eV [7].

Az egyfalú szén nanocsöveken kívül léteznek többfalú szén nanocsövek is, melyek koncentrikusan egymásba épülő egyfalú csövekből állnak (2.10. ábra), és a szomszédos hengerpalástok közötti távolság 0,34 nm körül van. Ez az érték az egykristályos grafit (highly oriented pyrolytic graphite - HOPG) rétegei közötti távolság (0,335 nm) és a turbóréteges grafit rétegei közötti távolság (0,344 nm) közé esik. A turbóréteges grafit esetén nincs ABAB elrendeződés a szomszédos rétegek között, mint a HOPG esetén. A többfalú nanocsövek jellemző átmérője 10-20 nm, hosszuk a 0,5 – 10 μm tartományban változik. Atomi felbontású STM felvételek azt mutatják, hogy a többfalú szén nanocsövek szomszédos rétegei hasonlóképpen helyezkedhetnek el, mint a HOPG esetén [19], de a szomszédos rétegek (hengerpalástok) különböző kiralitásúak is

lehetnek [20]. Ilyen esetről számolnak be más kísérletek is, melyek szerint atomi felbontású STM és STS segítségével közvetett információt kaphatunk a legkülső rétegek kiralitásairól [21].



2.10. ábra. Többfalú szén nanocső szerkezeti modellje: koncentrikusan egymásba épülő egyfalú csövek.

Léteznek szorosan kötött elektron közelítésben végzett számítások is, melyek szerint az STM és STS mérések csak bizonyos sajátos esetekben tudják kimutatni a szomszédos rétegek közötti kölcsönhatás által előidézett effektusokat [22]. Biró és Márk STS mérései alapján a 30 nm-nél nagyobb átmérőjű többfalú szén nanocsövek és a HOPG elektronszerkezete között már nincs kimutatható különbség [23]. A szén nanocsövek elektronszerkezetéről részletesebben az irodalomban olvashatunk [13, 15, 24].

A fentebb bemutatott modellek grafitsíkokból feltekert tökéletes henger szerkezetekkel írják le a szén nanocsöveket. A különböző kísérleti módszerekkel előállított szén nanocsövek szerkezetében azonban több-kevesebb topológiai hiba van jelen. A katalitikus CVD módszerrel (lásd 2.3.3. alfejezet) előállított nanocsövek például általában görbültek (lásd pl. a 4.2. ábra), ami a szerkezeti hibákkal van összefüggésben. Ismert, hogy a nem-hatszögös széngyűrűk beépülése pozitív (ötszögek) vagy negatív (hétszögek) görbületeket okoznak. Ezek a hibatípusok ha megfelelő számban és

kombinációban épülnek be a szerkezetbe, akkor ún. nanocső-könyököket [25, 26], Y-szerű nanocső-elágazásokat [27, 28], hengerspirális nanocsöveket [29], vagy nanótöruszokat [30] eredményezhetnek. Pásztázó alagútmikroszkópos vizsgálataim során én is megfigyeltem ilyen jellegű szerkezeteket [B9, B11, B12, B14, B15]. Az elmúlt 5-6 évben több katalitikus CVD alapú előállítási módszert közöltek az irodalomban, amelyek alkalmasak Y-szerű nanocsövek [31, 32, 33] vagy többfalú hengerspirálok [34, 35, 36] előállítására. A CVD módszerrel előállított nanocsövekhez képest az elektromos ívkisüléssel (lásd 2.3.1. alfejezet) előállított szén nanocsövek általában egyenesek, jól grafitizáltak, és kevesebb szerkezeti hibát tartalmaznak [37].

2.2. SZÉN NANOCŐVEK FIZIKAI TULAJDONSÁGAI

A szén nanocsövek kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezen tulajdonságok oka a hatszöges rácsot alkotó, grafit síkra jellemző szénatomok közötti erős kötés. A kötéstávolság (0,142 nm) rövidebb, mint a gyémántban (0,154 nm). Elméleti [38] és kísérleti [39] vizsgálatok azt mutatják, hogy mind az egyfalú, mind a többfalú szén nanocsövek Young-modulusa 1 TPa érték körül van, ami jóval nagyobb az acél modulusánál (kb. 200 GPa). A Salvati [37] és munkatársai által végzett AFM vizsgálatok azonban kimutatták, hogy a katalitikus módszerrel előállított szén nanocsövek Young-modulusa egy nagyságrenddel is kisebb lehet, mint az ívkisüléssel előállított szén nanocsöveké, mivel a katalitikus módszerrel előállított nanocsövek általában több szerkezeti hibát tartalmaznak. Falvo és munkatársai [40] AFM tü segítségével többfalú szén nanocsöveket nagy szögben meghajlítottak, és azt találták, hogy a nanocsövek nagyon rugalmasak és hajlékonyak. E rendkívüli tulajdonságok következtében a szén nanocsövek nagyon jó erősítőanyagok lehetnek kompozit anyagokban [41].

Fontos tulajdonsága a nanocsöveknek, hogy erős elektromos tér hatására a szén nanocsövek elektronokat bocsátanak ki. Maga a téremissziós jelenség már régóta ismert, a téremissziós áram intenzitását a Fowler – Nordheim összefüggés írja le: $I \approx (F^2 / \Phi) \exp(-B\Phi^{3/2} / F)$, ahol Φ a katódként alkalmazott anyag kilépési munkája, B pedig egy állandó. $F = \beta E$, E az alkalmazott elektromos tér erőssége, β pedig egy erősítési tényező, amely az emitter geometriáját jellemzi és azt mutatja meg, hogy az E tér mennyire erősödik fel az elektróda csúcsán. Belátható, hogy nagy téremissziós áram akkor lesz, ha a katód kilépési munkája kicsi, és az elektróda vége hegyes csúcs alakú. A szén nanocsövek geometriája és szerkezete ideálisnak mondható a téremisszió szempontjából. Smalley és munkatársai végezték az első sikeres téremissziós kísérleteket

nanocsövekkel [42]. Meglepő módon nagy és stabil emissziós áramokat mértek. Későbbi kísérletek kimutatták, hogy az elektron-kibocsátást segítik a szén nanocsövek zárt végein lévő nem hatszöges széngyűrűk [43, 44]. Ezen eredmények következtében megépítették az első olyan síkképernyőket [4] és világítótesteket [5], ahol nanocső alapú emittereket alkalmaztak. Ezek a síkképernyők kétszer erősebb fényt adtak, mint az azonos körülmények között üzemeltetett katódsugárcsöves képernyők.

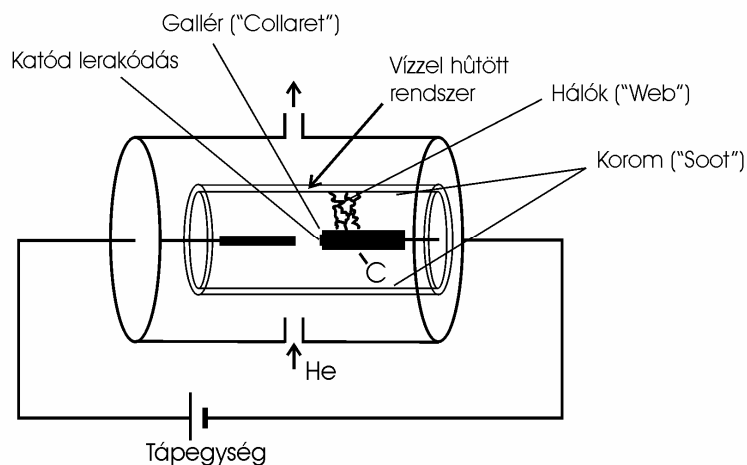
A szén nanocsöveknek rendkívüli vezetési tulajdonságaik vannak. A fémes nanocsövek szinte tökéletes egydimenziós vezetőkként viselkednek. Kimutatták, hogy az elektronok mozgása a nanocsőben ballisztikusnak tekinthető [45], azaz az elektronok több mikrométert is megtehetnek a nanocsőben szóródás nélkül. Ezzel szemben a hagyományos fémekben az elektronok szabad úthossza ennél lényegesen kisebb. Megállapították, hogy egy nanocső vezetőképessége lépcsőszerűen változik, és a lépcső magassága $G_0=2e^2/h$ [46]. Ezen tulajdonságaik miatt a nanocsövek potenciális építőelemek lehetnek a nanoelektronika kidolgozásában [47], vagy parányi nyomelem-detektorok is lehetnek, mivel a felületükre adszorbeált idegen molekulák megváltoztatják vezetőképességüket [48].

2.3. SZÉN NANOCSSÖVEK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK FŐBB MÓDSZEREI

A fontosabb előállítási módszerek bemutatása előtt megemlítek egy ionbesugárzásos kísérletet, amely a mi kutatócsoportunk vezetésével folyt a kilencvenes évek közepén, és amely egyedi szén nanocsövek keletkezéséhez vezetett „explosive crystallization” jellegű folyamattal. A szén nanocsövek nagy energiájú ($E > 100$ MeV) nehéz ionokkal (Ne, Kr, Xe, és U) besugárzott HOPG felületeken képződtek úgy, hogy a besugárzási kráterekből kiporlódott szénfelhőből váltak ki [49]. Ennek a plazmaszerű szénfelhőnek a jellemzői hasonlíthatnak a lézeres elpárologtatási módszerben kialakuló szénplazma paramétereire, de itt a folyamatok nagyságrendekkel gyorsabbak. Kimutatták [49], hogy egyetlen kráterből kiporlódott szén mennyisége több nanocső keletkezéséhez elegendő. Az ionbesugárzás esetében nincs áramló nemesgáz, és a nanocsövek a kráterek mellett, a HOPG felületen válnak ki. Ez volt egyike azon kísérleteknek, amelyek elindították a szén nanocsövek kutatását a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet Nanoszerkezetek Osztályán.

2.3.1. Nanocsövek előállítása elektromos ívkisülésben

A nanocsövek felfedezését követő időben (1991-1995) a nanocsövek előállítására leginkább alkalmazott módszer az ívkisülési technika volt, amelyet már korábban használtak fullerének előállítására is. Iijima az ezzel a módszerrel előállított anyagban fedezte fel a többfalú szén nanocsöveket. A módszer egy ún. „Krätschmer”-reaktorból áll (2.11. ábra), amelynek a lényege a két grafitelektród között nemesgáz atmoszférában (He, Ar) létrehozott ívkisülés [50].



2.11. ábra. Ívkisüléses berendezés sematikus vázlata.

A nanocsövek előállítása vízzel hűtött reaktorban történik (660 mbar nyomáson). A két grafitelektród közül az egyiket rögzítik (katód), a másik pedig mozgatható (anód). A kísérlet elején az anódot közelítik a katódhoz, addig amíg ki nem alakul az ívkisülés. Ilyenkor az elektródák közti távolság elég kicsi (< 1 mm) és az átfolyó áram akár 100 A is lehet. A keletkező magas hőmérséklet ($T > 3500$ K) hatására az anód anyaga elpárolog és ezáltal változik a két elektród közötti távolság. Azért, hogy az ív ne szűnjön meg, a reakció ideje alatt az anódot folyamatos sebességgel közelítik a katódhoz, hogy fenntartsák az ívkisüléshez szükséges optimális távolságot.

Nanocső előállításnál kétféle anódot szoktak használni. Az egyik esetben az anód nagytisztaságú grafit. Ebben az esetben a reaktorban található termék kétféle: az egyik egy szénlerakódás (üledék), amely a katód végén képződik a reakció során, a másik pedig a „kórom”, amely a reaktor falát borítja [1]. Az üledék szürke, kemény külső héjből és laza, szálás fekete belső magból áll. Az elektronmikroszkópos vizsgálatok azt mutatják, hogy a külső héj összetapadt nanorészecskékből és többfalú nanocsövekből áll, míg a belső mag kétharmad részben többfalú nanocső, egyharmad részben poliéderez grafitizált falú nanorészecskék halmaza [51]. A keletkezett nanocsövek fala néhányszor tíz grafén rétegből áll, belső átmérőjük 1-3 nm, külső átmérőjük 2-25 nm között változik,

hosszúságuk mikrométeres nagyságrendű. A nanocsövek többsége zárt végű. A reaktor falán lévő „korom” laza szerkezetű, kis mennyiségben fulleréneket tartalmaz, de nanocsövek nem, vagy csak alig vannak benne.

A másik eset az, amikor fémekkel kevert grafitot használnak anódnak. Ilyenkor az anód belsejét kifűrik, és a keletkező üreget megtöltik fémporral kevert grafittal. Ebben az esetben a szénrel együtt a fém is elpárolog az ívkisülés alatt, ezáltal alapjaiban módosítva a képződő szénformák makroszkopikus és mikroszkopikus tulajdonságait [52]. A legtöbb alkalmazott fém/fémkeverék esetén (Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Ni, Ni/Y, Ni/Lu, Ni/B, Fe, Cu, Mn, Li, B, Si, Cr, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Y, Lu) is tapasztalható az üledék képződése a katódon, amely ez esetben nanocsöveket, grafitizált falú nanorészecskéket és gömbszerű fémrészecskéket tartalmaz [53, 54]. Az üledék külső részén képződik az ún. „gallér” (collaret). A gallér képződését Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Ni/Y, Ni/Lu, és Ni/Fe alkalmazása esetén tapasztalták, míg Ni, Ni/B, Fe, Cu, Mn, Li, B, Y, Lu esetén nem [52, 53, 54]. Amorf szénen és fémrészecskéken kívül a gallér nagy mennyiségben tartalmaz egyfalú nanocsöveket, amelyek ún. nanocső kötegekbe rendeződnek. Ezek a nanocső kötegek néhányszor tíz egyfalú nanocsőből állnak, a külső falukat pedig több-kevesebb amorf szén borítja. Hasonlóan a többfalú csövekhez, a kötegekben előforduló egyfalú nanocsövek zártnak látszanak, és a végükön nem látható katalizátor részecske. Bizonyos esetekben a reakció után egy pókhálószerű, nagyon könnyű anyag (web) található az egész reaktortérben, amely kis koncentrációban egyfalú nanocsöveket, valamint fulleréneket és amorf szenet tartalmaz. Ez Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Co/Pt esetén tapasztalható [53, 54]. A reaktor falán képződő korom összetétele nagyjából megegyezik a pókhálószerű anyag összetételével, viszont különböző fémek/fémkeverékek használatakor különböző arányban tartalmaz egyfalú nanocsöveket, nanorészecskéket, fulleréneket, kisebb grafitlapkákat és természetesen amorf szenet is.

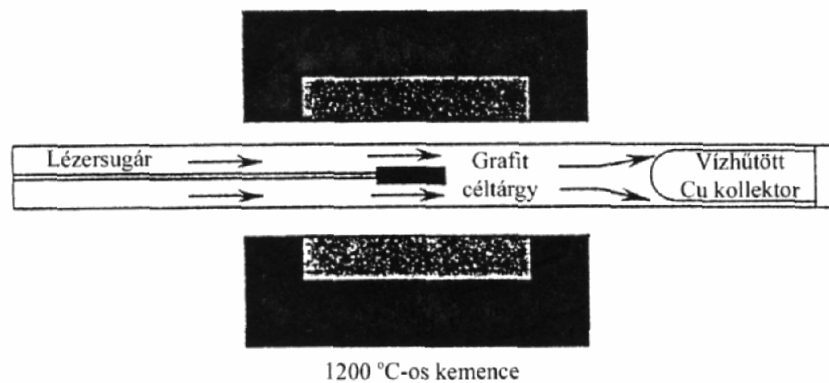
Több kutatócsoport (a mi csoportunk is) sikeresen alkalmazta az ívkisüléssel módszert víz alatt. Egyen- és váltóáram egyaránt alkalmazhatónak bizonyult a víz alatti

ív fenntartására. Ezekben a kísérletekben többfalú szén nanocsövek [55, 56], illetve nanohagymák [57] keletkeztek. A víz alatti ívkisüléses módszer előnye, hogy nem igényel vákuum felszerelést, így viszonylag olcsón üzemeltethető [56].

2.3.2. Nanocsövek előállítása lézeres elpárolgatással

A lézeres elpárolgatás módszerét már a nanocsövek felfedezése előtt használták fullerének előállítására [58]. Az eljárást módosítva létrejött egy olyan technika, amely alkalmas egy- és többfalú szén nanocsövek előállítására.

A módszer lényege abban áll, hogy a szénforrást (grafittömb) nemesgáz atmoszférában (660 mbar He, Ar) lézerimpulzussal elpárolgatják [59, 60]. A grafittömböt egy hosszú kvarccső közepébe helyezik, amelyet egy magas hőmérsékletű kemencével fűtenek (2.12. ábra).



2.12. ábra. A lézeres elpárolgatás módszerének sematikus vázlata [61].

Miután a reaktort nemesgázzal átöblítik, a hőmérsékletet 1200 °C-ra állítják és a lézer bekapcsolásával elkezdődik a szénforrás elpárolgatása. A lézersugár magas hőmérsékletű szénplazmát hoz létre, amelyet az áramló nemesgáz „kimos” a magas hőmérsékletű tartományból, és a termék a kvarccső végén levő, vízűtéses részen rakódik

le. Lehetőség van a plazma mennyiségének és minőségének javítására Thess módszerével, aki egy második lézerimpulzust alkalmazva jelentős mértékben lecsökkentette a képződött amorf szén mennyiségét [62]. A második impulzus ugyanis homogénebb szénplazmát hoz létre azáltal, hogy a nagyobb részecskéket elpárologtatja.

Az ívkisüléssel módszerhez hasonlóan a lézeres elpárologtatás esetén is kétféle terméket kapnak. A kezdeti kísérletekben tiszta grafitot használtak szénforrásként. Ilyenkor csak többfalú szén nanocső képződött [59]. Ezeknek a csöveknek 4-24 fala volt és hosszuk elérte a 300 nm-t. 1200 °C-on az összes megfigyelt nanocső zárt végű volt és ezen a hőmérsékleten szinte tökéletesen grafitizált csövek keletkeztek. Ezzel a módszerrel is lehet egyfalú nanocsöveket előállítani, ha a szénforrás kis mennyiségű átmenetifémet tartalmaz.

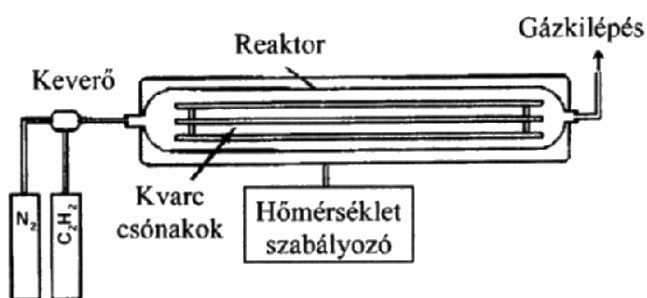
A keletkező nanocsövek mennyisége jelentősen függ a szénhez kevert fém minőségétől. Ni/Co és Ni/Pt keverékek alkalmazásakor a termelés nagyságrendekkel nagyobb lehet, mint külön Ni vagy Co használata esetén [59, 60, 62].

2.3.3. Nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával

A széntartalmú vegyületek fémfelületeken történő katalitikus bontásának (CVD – Chemical Vapour Deposition; CCVD – Catalytic Chemical Vapour Deposition) módszerét már régóta alkalmazzák szénszálak előállítására [63, 64]. Iijima 1991-es felfedezése után hamarosan kiderült, hogy a módszer alkalmas szén nanocsövek előállítására is.

2.3.3.1. Többfalú nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával

CVD alapú nanocső előállítási kísérleteket elsőként Yacaman [65] és Ivanov [66] végzett sikeresen. Ezeket az első kísérleteket később sokat módosították vagy új eljárásokat vezettek be. A legtöbb kísérletben a szénforrásként használt szénhidrogént semleges gázzal (N_2 , Ar) hígítják (pl. 9% acetilén/ N_2 [65]), a szintézist pedig magas hőmérsékleten (700 – 900 °C) végzik, légköri nyomáson. A kísérleti berendezés egy magas hőmérsékletű kályhába helyezett reaktorból áll (2.13. ábra), a nanocsövek a reaktorba helyezett katalizátorszemcséken képződnek.



2.13. ábra. A CVD módszerhez használt reaktor sémája [61].

A katalizátort kvarc-, kerámia- vagy fémtartóban helyezik el. Katalizátor anyagnak különféle átmenetifémeket (Fe, Co, Ni, V) használnak, többnyire 2-5 tömeg % átmenetifém/hordozó koncentrációban. A katalizátorszemcsék hordozójának szilícium-oxidot, alumínium-oxidot, szilikagélt és különféle pórusos zeolitszerkezeteket alkalmaznak.

Tapasztalat szerint, az acetilénbontási reakciókban a kobalt és a vas, mint egyfémű katalizátor bizonyult legalkalmasabbnak a szén nanocsövek szintézisére, a hordozó minőségétől majdnem függetlenül [61]. A CCVD módszerrel előállított nanocsövek átlagos külső átmérője általában 10-15 nm, az átlagos belső átmérő pedig 5-8 nm között van. Természetesen ezen átlagos méretektől mindkét irányba lehetnek jelentős

eltérések. Megállapították, hogy a katalizátorszemcsék mérete és a csövek átmérője szoros összefüggésben van egymással [67]. A kétfémes katalizátorok közül, kiugró aktivitásuk miatt, a Fe-Co és Ni-V tartalmú mintákat kell kiemelniük. Azt is érdemes megemlíteni, hogy a katalitikus módszer spirálisan feltekert szén nanocsövek előállítására is alkalmas [68].

2.3.3.2. Egyfalú nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával

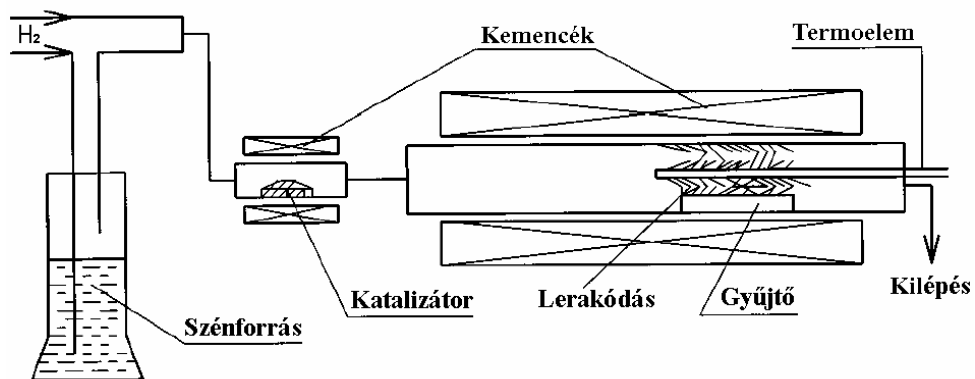
A CVD módszert először 1996-ban alkalmazták sikeresen B.Nagy és munkatársai [69, 70] egyfalú nanocsövek előállítására. Ehhez módosítani kellett a CVD eljárást: Fe, Mo, Co, Ni katalizátorokat próbálták ki különböző, elsősorban Si- és Al-alapú oxidhordozókon, viszonylag magas reakcióhőmérsékleten (800 – 1200 °C). Egy későbbi dolgozatban Dai és munkatársai arról számolnak be, hogy metán katalitikus bontásával átmenetifém-oxidokon nagy tisztaságú egyfalú nanocsöveket állítottak elő [71]. Azt találták, hogy a hordozós Fe₂O₃-alapú katalizátor adja a legjobb eredményeket. A nanocsövek mennyisége és minősége is felülmúlta a Co-t, Ni-t, vagy ezek keverékét tartalmazó katalizátorokon növesztett nanocsöveket. Véleményük szerint a nagyon kis méretű katalizátor fémrészecskének van döntő szerepük az egyfalú nanocsövek növekedésében. Míg többfalú nanocsövek esetén a CVD alapanyaga acetilén, etén vagy benzol (azaz nagy széntartalmú és közepes, vagy kis hidrogéntartalmú szénhidrogének), addig az egyfalú nanocsöveknél a metán adta a legjobb eredményt. Metán szénforrás esetén a kísérlethez szükséges idő lerövidül 10 percre, a többfalú nanocsöveknél megszokott órás reakcióidőhöz képest. Ez azt eredményezi (az előállítás gazdaságossága mellett), hogy a szén nanocső külső felületére sokkal kevesebb amorf szén rakódhat le, vagyis sokkal jobb lesz a termék minősége.

Más kutatócsoportok fém-oxid keverékeket használtak katalizátornak. Így például Rousset és munkatársai Mg- és Al-oxidokkal kevert Fe-, Co-, illetve Fe-Co-oxid

katalizátoron növesztettek egyfalú nanocsöveket [72, 73]. Colomer és társai Co-t, Ni-t, Fe-t, valamint e fémek kombinációit vitték fel SiO₂ és Al₂O₃ hordozóra, és etén bontásával állítottak elő egyfalú szén nanocsöveket [74]. Ők valószínűnek tartják, hogy a hordozó szerepet játszik a fém diszpergálásában. Később ugyanez a csoport egy új katalizátort fejlesztett ki: kobalt és vas keverékét magnézium-oxidon. Metánt bontottak 1080 °C-on és 10 perc alatt nagy mennyiségű egyfalú nanocső keletkezett [75]. Kiricsi és munkatársai feltételezték, hogy kobalt és vas katalizátorok esetén nagyon valószínű egy ötvözetfázis kialakulása a katalizátorfelületen. Feltételezésüket *in situ* XPS vizsgálatokkal támasztották alá [76].

2.3.4. Repülő (lebegő) katalizátoros módszer

Dresselhaus [77] és Rao [78] egy új CVD alapú technikai eljárást fejlesztett ki egyfalú nanocsövek előállítására. Ők kétkályhás berendezést alkalmaztak, melynek sematikus vázlatát az 2.14. ábra mutatja.



2.14. ábra. Egyfalú szén nanocsövek előállítására kifejlesztett kétkályhás berendezés sémája [77].

Az első kályhában a katalizátorként használt ferrocént párologtatták el 200 - 400 °C közötti hőmérsékleten, majd a második kályhában következett be a szénforrásként

használt benzol és a katalizátor elbomlása 900 - 1200 °C-on (a benzolt és a ferrocént hidrogéngáz vitte el a második kályhába). Ha a benzolhoz 0,5 - 5% tiofént keverték, sokkal tisztább egyfalú csöveket kaptak, habár a hozam kisebb lett. Rao és csoportja különböző metallocéneket és acetilént használtak katalizátornak, illetve szénforrásnak egy hasonló kétkályhás berendezésben [78]. Ci és munkatársai két vertikális elhelyezkedésű kályhát alkalmaztak [79]. Ők szintén benzolt és ferrocént alkalmaztak. Az első kályhában a ferrocént 90 °C-ra hevítették, a hidrogén pedig elvitte a gőzfázisú ferrocént és a benzolt a második, 1100 °C-os kályhába. Ennek a kályhának a végén elhelyezett porcelán csónakban egyfalú szén nanocsövek keletkeztek.

A módszernek másik változata az, amikor a metallocén katalizátor (ferrocén, nikkelocén, stb.) a folyékony szénhidrogénben van feloldva, és ezt az oldatot porlasztják az első kályhába. Ezért a módszert porlasztásos pirolízisnek is nevezik [80, B23, B24], segítségével egyfalú és többfalú nanocsövek egyaránt gyárthatók a szénforrástól függően. Előnye az, hogy a porlasztás során a katalizátorszemcsék folyamatosan újratermelődnek, ezért a növesztés hosszú ideig folyamatosan fenntartható.

2.4. SZÉN NANOCSÖVEK TISZTÍTÁSA

Szintézis után a szén nanocsöveket általában tisztítani is kell. Az előállítási módszertől függően, de mindig keletkeznek kisebb-nagyobb mennyiségben más szén nanoszerkezetek is, leggyakrabban grafitos részecskék és amorf szén. Ezeken kívül, az előállításnál alkalmazott katalizátor fémszemcséket is el kell távolítani, a tiszta végtermék érdekében. Ezért nem sokkal az előállítási módszerek kidolgozása után szükségessé vált a tisztítási eljárások kidolgozása is. Manapság már többféle tisztítási eljárás van. Léteznek komplex eljárások, amelyek egy lépésben célozzák meg a nem kívánt anyagok eltávolítását, más eljárások először a katalizátort, és utána második lépésben a szén szennyezőket próbálják eltávolítani.

A destruktív módszerek savas kezelésre, gáz- vagy folyadékfázisú oxidációra (esetleg a kettő kombinációjára) alapoznak [81]. Az erős, oxidáló hatású savak fel tudják oldani a katalizátorszemcséket, és a szén is oxidálni tudják. Kobalt vagy vas katalizátorok kioldására híg ásványi savak bizonyultak legalkalmasabbnak (pl. 30%-os HNO_3). Gyakran előfordul azonban, hogy a katalizátorszemcsék amorf vagy grafitos szénnel vannak burkolva, illetve magába a nanocsőbe vannak bezárva. Ilyenkor a sav nehezen vagy egyáltalán nem éri el a katalizátort. Az amorf szén hamarabb oxidálódik, mint a nanocső, ezért ha a katalizátorszemcsék amorf szénburokban vannak, jó esély van arra, hogy a sav oxidálja a szénburokat, majd eléri a fémszemcséket, mielőtt még a nanocsövek jelentős mértékben oxidálódnak. Ha a fémszemcsék többrétegű grafitburokban vagy többfalú szén nanocsövek belsejében vannak, akkor lehetetlen úgy eltávolítani őket, hogy a nanocsövek is ne roncsolódjanak. Így ezek a destruktív tisztítási módszerek nemcsak a szennyező anyagokat távolítják el, hanem a nanocsövek mennyiségét is csökkentik, illetve befolyásolják azok tulajdonságait. Ilyen módszerekkel lehet felnyitni a nanocsővégeket, vagy funkciós csoportokat kötni a nanocsövekre (funkcionalizálás).

A nemkívánatos szénrészecskék eltávolítására az oxidációs módszerek mutatkoznak a legalkalmasabbaknak. Gázfázisú oxidációs tisztítást alkalmaztak például Ebbesen és munkatársai, akik egyfalú szén nanocsövek tisztítását atmoszférikus nyomású levegőben, illetve oxigénben végezték 750 °C-on [82]. Kiricsi és munkatársai többfalú szén nanocsöveket tisztítottak 200 °C-on, a mintát 90 percig ózonnal reagáltatva [83]. Folyadékfázisú oxidációs módszert alkalmazva Hiura és munkatársai kimutatták, hogy a kénsav-salétromsav keverékkel végzett oxidáció sokkal lassabb, mint a kálium-permanganáttal végzett oxidáció [84]. A hidrogén-peroxidos oxidáció is nagyon hatékony eljárásnak bizonyult a nem kívánt elemek eltávolításában [61]. B.Nagy és csoportja a kálium-permanganátos oxidációs tisztítást optimalizálta a katalitikus módszerrel előállított nanocsöves minták amorf szén- és katalizátortartalmának eltávolítására [85]. Kimutatták, hogy 0,4 mólos $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -as kezelést alkalmazva gyakorlatilag tiszta nanocsöveket kapnak. Ilyenkor azonban az anyagveszteség 60 % körül van, azaz a kapott tiszta nanocsöves minta az előállított termék 40 %-át teszi ki. Az amorf szenet nem lehetett teljesen eltávolítani 0,4-nél kisebb $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ moláris arányú oldattal (TEM felvételek alapján), az ennél nagyobb koncentráció esetén pedig a nanocsövek is jelentős mértékben roncsolódtak. Így például 0,6 mólos $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -as kezelés után a kiinduló anyagnak csak a 20 %-a maradt meg [85].

A nem destruktív tisztítási eljárások esetén leggyakrabban felületaktív anyagokat alkalmaznak, melyek segítségével a nanorészecskéket szuszpenzióban tartják, és sorozatos centrifugálással és szűréssel választják el egymástól [86]. Ez az elválasztási módszer hatékonynak bizonyult, de nagyon időigényes.

2.5. IONOKKAL BESUGÁRZOTT SZÉN NANOCSÖVEK

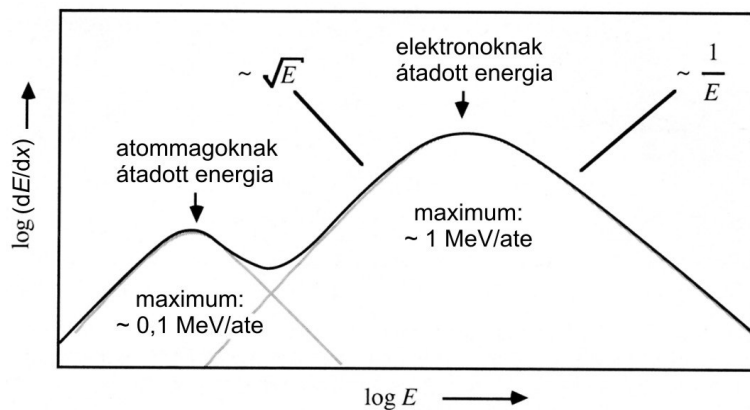
Szilárdtestek ionokkal való besugárzása esetén a behatoló ionok kölcsönhatnak a szilárdtesteket felépítő atommagokkal és elektronokkal. A rugalmas és rugalmatlan kölcsönhatások következtében az ionok fokozatosan elveszítik energiájukat és lelassulnak. Az ionok lassítása szempontjából a legfontosabbak az atommagokkal való rugalmas ütközések és a kötött elektronokkal való rugalmatlan kölcsönhatások. Az első esetben az ion átadja mozgási energiájának egy-egy részét a célatomoknak, minek következtében lelassul és megváltozik a haladási iránya az energia- és impulzusmegmaradás törvényeinek megfelelően (lásd például a 3.1.1. alfejezetben). Amennyiben a célatomoknak átadott mozgási energia meghaladja a küszöbenergiát, a célatomok kilökődnek a helyükről (vakancia keletkezik), és a szilárdtestben haladva további ütközési folyamatokat idéznek elő (ütközési kaszkád). A kötött elektronokkal való rugalmatlan kölcsönhatás esetében az ion által elvesztett energiát a célatomok elektronjai veszik fel, melynek következtében a célatomok gerjesztődnek vagy ionizálódnak (lásd például a 3.1.2. alfejezetben).

Az atommagokkal és elektronokkal való sorozatos kölcsönhatások következtében az ion végül is megáll a szilárdtestben. A felülettől számított mélységet, ahol az ion megáll az $R = \int_{E_0}^0 (dE/dx)^{-1} dE$ kifejezés alapján becsülhetjük meg, ahol dE/dx a dx távolságon elvesztett energia, E_0 pedig az ion kezdeti energiája. Természetesen az ugyanolyan kezdeti energiával rendelkező ionok nem pontosan ugyanolyan mélységben állnak meg, a megállt ionok száma Gauss eloszlás szerint változik egy átlagmélység körül [87].

A fentiek alapján az energiaveszteséget fel lehet írni, mint:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_e + \left(\frac{dE}{dx} \right)_n, \quad (23)$$

ahol e és n az elektronokkal illetve az atommagokkal való ütközésekre vonatkozó indexek. Hogy az ion milyen valószínűséggel ütközik elektronokkal vagy atommagokkal az függ az ion energiájától és tömegétől, valamint a szilárdtestben levő atomok tömegétől is. A 2.15. ábrán feltüntettük a dE/dx energiaveszteség függését az ion energiájától (kvalitatív függvényalak [88]). Látható, hogy a kis energiáknál (0,1 MeV/atomtömeg egység és az alatt) az atommagokon való szóródás dominál, nagy energiáknál (kb. 1 MeV/atomtömeg egység) pedig az elektronokkal való kölcsönhatás.

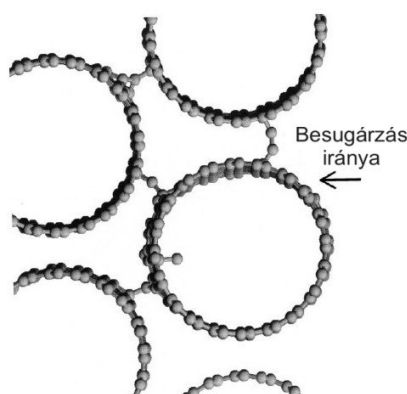


2.15. ábra. A dE/dx energiaveszteség függése az ion energiájától (kvalitatív függvényalak): kis energiák esetén az atommagokkal való ütközés dominál, nagy energiák esetén pedig az elektronokkal való kölcsönhatás [88].

Az ionokkal besugárzott szilárdtestekben végbemenő folyamatokról bővebben az irodalomban olvashatunk [87, 89].

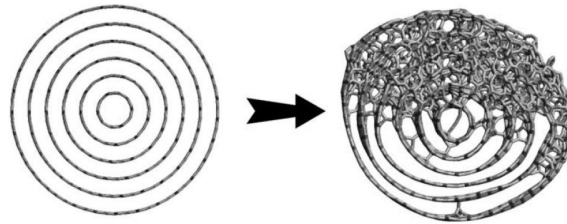
A szén nanocsövek töltött részecskékkel való besugárzásának részletes vizsgálatát néhány érdekes megfigyelés idézte elő. Így például TEM-ben vizsgált egyfalú szén nanocsövek esetén megfigyelték, hogy az elektronsugárzás hatására (200 keV) a nanocsövek szerkezete megváltozik [90, 91]. A vizsgálat alatt egy 1,4 nm-es nanocső átmérője előbb lecsökkent kb. 0,4 nm-re, majd a nanocső elszakadt [90]. Egy másik kísérletben fókuszált elektronsugarakkal (1,25 MeV) összeforrasztottak két egyfalú szén nanocsövet, létrehozva egy X-típusú nanocső-elágazást [92]. A kísérletekkel

párhuzamosan elméletileg is vizsgálták az elektronok által előidézett folyamatokat és kimutatták, hogy a szerkezeti változások a nanocsövek falában megjelenő nagy számú vakancia képződésével magyarázhatók, amelyek más hibatípusokká alakulhatnak át a lógó kötések összekapcsolódása által (pl. nem-hatszöges széngyűrűkké) [90, 92]. Kimutatták azt is, hogy az elektronoknak minimálisan 86 keV-os energiával kell rendelkezniük ahhoz, hogy egy szénatomot eltávolítsanak a nanocsőből [93]. A nanocsövek átmérőjének lecsökkenését, valamint két nanocső összeforradását nemcsak elektronsugárzás alatt figyelték meg, hanem 30 keV-os, fókuszált Ga^+ ionos sugárzás esetén is [94]. A szerkezeti változásokat hasonlóképpen lehet magyarázni, mint elektronok esetén, figyelembe véve, hogy az alkalmazott ionos besugárzás kétszeres vagy többszörös vakanciákat is létrehozhat [94, 95], míg elektronsugárzás esetén túlnyomórészt egyszeres vakanciák keletkeznek [90, 95]. Molekuladinamikai szimulációk azt mutatják, hogy 50 – 3000 eV-os Ar^+ ionokkal való besugárzás esetén is leginkább egyszeres vakanciák keletkeznek az egyfalú szén nanocsövekben [96, 97]. 100 – 1000 eV-os Ar^+ ionokkal végzett szimulációkkal kimutatták, hogy besugárzott egyfalú szén nanocső kötegekben a szomszédos nanocsövek között kovalens kötések jöhetnek létre (lásd 2.16. ábra) [98]. A nanocsövek között létrejövő kötések száma lineárisan nőtt az Ar^+ ionok energiájával [98].



2.16. ábra. 500 eV-os Ar^+ besugárzásnak kitétt egyfalú szén nanocső köteg (szimuláció) [98]. A szomszédos nanocsövek között kovalens kötések jönnek létre.

Hasonló kovalens kötések létrejöhetnek többfalú szén nanocsövek falai között is [99]. A 2.17. ábrán például egy többfalú szén nanocső nagy dózisu (2×10^{16} ion/cm²), 300 eV-os Ar⁺ ionokkal való szimulált besugárzásának eredményét láthatjuk [95].



2.17. ábra. Nagy dózisu (2×10^{16} ion/cm²), 300 eV-os Ar⁺ besugárzásnak kitett többfalú szén nanocső (szimuláció) [95]. A szomszédos falak között kovalens kötések jönnek létre. A nagy dózis jelentősen rontolja a nanocső grafitos szerkezetét.

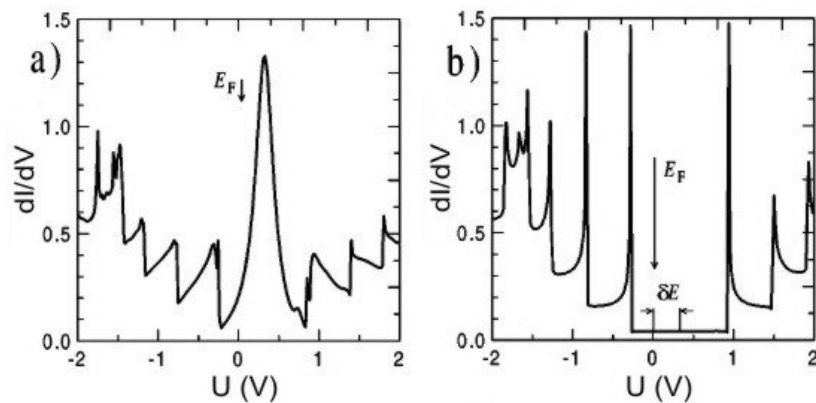
Az ábrán meg lehet figyelni a nanocső-falak között kialakult kötéseket, valamint azt is, hogy a nagy dózisu besugárzás jelentősen megváltoztatta a nanocső szerkezetét. Hasonlóan nagy dózisu (4×10^{16} ion/cm²), 3 keV-os Ar⁺ besugárzás hatását vizsgálták kísérletileg Vincent és munkatársai [100]. Kimutatták, hogy az alkalmazott dózis és energia lerombolja a többfalú szén nanocsövek grafitos szerkezetét, és a nanocsövek amorf rudakká válnak [100].

Szorosan kötött elektron közelítéssel Krasheninnikov és munkatársai kiszámolták egy vakanciát tartalmazó szén nanocső STM felvételét ($U = 0,2$ V) [96, 101]. A szimulációk azt mutatják, hogy a vakancia világos foltként jelenik meg az STM felvételen (lásd 2.18. ábra). Ez azzal magyarázható, hogy a vakancia jelenléte többletállapotokat hoz létre a Fermi energia közelében, ami az alagútáram helyi növekedését idézi elő.



2.18. ábra. Egy (10,10) nanocsőben levő vakancia szimulált STM felvétele $U = 0,2$ V esetén [96]. A vakancia kiemelkedésnek (világos folt) látszik a lokálisan megváltozott állapotssűrűség miatt.

Az 2.19. ábra számított dI/dV görbéket ábrázol azokra az esetekre, amikor az STM tű közvetlenül a vakancia felett van (2.19a. ábra), illetve amikor a vakanciától távol van (2.19b. ábra) [96].

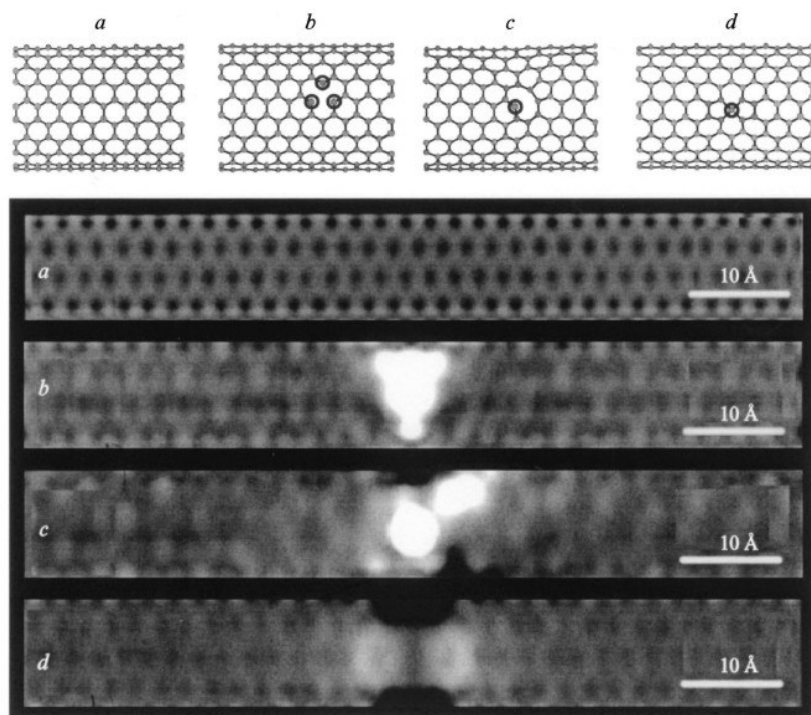


2.19. ábra. A 2.18. ábrán látható (10,10) nanocső állapotossűrűség görbéi közvetlenül a vakancia felett (a), illetve a vakanciától távol levő atom felett (b) [96]. E_F jelöli a Fermi energiát (0 V-nál), δE pedig a fém hordozóból a nanocsőbe vándorló töltések miatt megjelenő eltolódás.

A görbéken E_F mutatja a Fermi energia helyét (0 V-nál). A spektrumok el vannak tolódva a Fermi energiához képest δE -vel. Ez annak köszönhető, hogy a szimulációkban fém (Au) hordozót vettek figyelembe: a fém és a nanocső Fermi-szintek közötti különbség miatt elektronok vándorolnak át a fémből a nanocsőbe, ami eltolja a spektrumot [102]. A vakancia miatt megjelenő többletállapotokba is történik alagutazás, ezért a vakancia helyén megnő az alagútáram. Az STM tű így felemelkedik néhány angströmöt azért, hogy az áram állandó értéken maradjon (állandó áramú leképezés, – lásd a 3.2.1. fejezet). A tűnek ez a néhány angströmös felemelkedése eredményezi a vakancia helyén látható világos foltot (a világosabb szín magasabb z irányú pozíciónak felel meg). Így a világosabb kontraszt nem a felületből kiemelkedő objektumot jelent, hanem pusztán a helyi elektronszerkezet (állapotsűrűség) megváltozásából adódik.

Szintén Krasheninnikov és társai mutatták ki molekuladinamikai szimulációkkal, hogy magas ($T > 1000$ K) hőmérsékleten a vakanciák átalakulhatnak nemhatszögös

széngyűrűkké a lógó kötések összekapcsolódásával, vagy rekombinálódhatnak intersticiális szénatomokkal [95, 97]. A 2.20. ábrán például egy hibamentes (10,10) szén nanocsövet láthatunk (felső *a.* ábra), amelyben keletkezik egy vakancia (felső *b.* ábra), és amely hőkezelés hatására átalakulhat „1 ötszög – 1 lógó kötés” típusú hibává (felső *c.* ábra) vagy olyan hibává, ahol egy szénatom két ötszög és két hatszög közepén helyezkedik el (felső *d.* ábra) úgy, hogy mind a négy vegyértéke kötésben van [103].

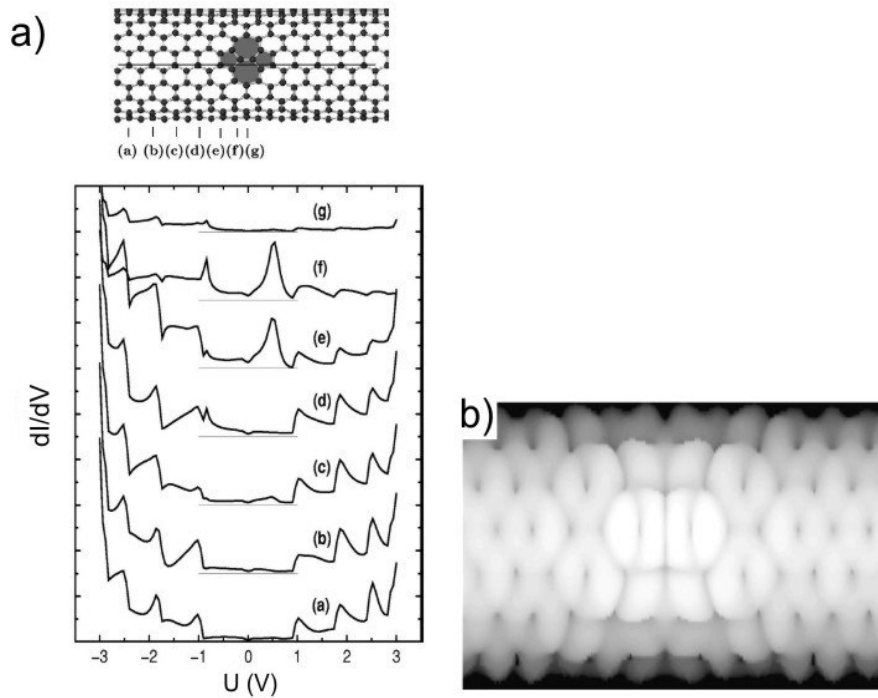


2.20. ábra. Szén nanocső hibák szimulált STM felvételei ($U = 0,2 \text{ V}$) [103]: (a) hibamentes (10,10) nanocső; (b) vakancia; (c) „1 ötszög – 1 lógó kötés” típusú hiba; (d) két ötszög és két hatszög között levő szénatom.

A szimulált STM felvételekről (alsó *a.* – *d.* ábrák) azt olvashatjuk le, hogy a különböző típusú hibák más-más alakú világos kontrasztokat okoznak az STM felvételeken.

Hőkezelés hatására egy vakancia átalakulhat más, nem-hatszögös széngyűrűkből álló hibatípussá, mint például Stone-Wales hibává (szén-szén kötés elforgatásával kapott két ötszög – két hatszög). Egy ilyen típusú hibát láthatunk a 2.21a. ábrán, (10,10) típusú

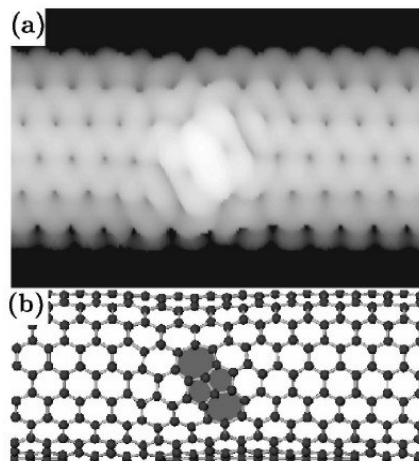
nanocsőbe építve [104]. A nanocső mentén számított dI/dV görbéket szintén a 2.21a. ábrán láthatjuk, a szimulált STM felvételt pedig a 2.21b. ábra mutatja. A hibahelyen itt is többletállapotok jelennek meg a Fermi energia felett: a kb. 0,5 V-nál megjelenő csúcs rátevéődik a (10,10) nanocsőre jellemző állapotosság-görbére [(e) és (f) görbék].



2.21. ábra. Stone-Wales típusú hiba egy (10,10) nanocső szerkezetében (a). A dI/dV görbéket a nanocső mentén, az (a)–(g) pontokban számolták [104]. A (b) ábra a hiba szimulált STM felvételét mutatja ($U = 0,5$ V) [104].

A nagyobb állapotosság miatt a szimulált STM felvételen (0,5 V-os előfeszítés) a hibahely világosabb kontrasztban jelenik meg.

Szintén két ötszög – két hétszög hibatípust láthatunk a 2.22. ábrán is.



2.22. ábra. Két ötszög – két hétszög hibatípus szimulált STM ($U = 0,5 \text{ V}$) felvétele (a), és sematikus ábrázolása (b) [104].

A 2.21. ábrán bemutatott hibához képest az ötszögek és hétszögek itt kissé más konfigurációban jelennek meg ugyanabban a (10,10) nanocsőben (2.22b. ábra). A kis különbség ellenére a hibahely szimulált STM felvétele teljesen más alakú (2.22a. ábra). Így a fentiek alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy az egyes topológiai hibatípusok pontos azonosítása kísérleti STM segítségével csak úgy lehetséges, ha a méréseket szimulációk támasztják alá.

Az elmúlt években két olyan munka jelent meg az irodalomban, melyekben a szerzők atomi felbontású kísérleti STM-mel ötszög-hétszög párokat mutattak ki nanocső-könyökökben [105, 106]. Mindkét esetben ultranagy vákuumban (UHV) és alacsony hőmérsékleten (77 K) működő STM-et használtak, a hibák típusának azonosítása pedig szimulációkkal való összehasonlítással történt. Egy másik csoport egyfalú szén nanocső végét vizsgálta, szintén alacsony hőmérsékletű UHV STM-ben [107]. A nanocső végén mért dI/dV görbéken többletállapotokat azonosítottak a Fermi energia felett, amelyek nem voltak jelen a nanocső végétől távol mért spektrumokon. Az eredményeket számításokkal összehasonlítva arra a következtetésre jutottak, hogy a többletállapotok az ötszögek miatt jelennek meg, amelyek a nanocső félfullerén-szerű végét alakítják ki [107]. Az irodalomban nem találtunk olyan kísérleti STM-es munkákat, amelyekben

ionsugaras besugárzás által keltett szén nanocső hibákat vizsgáltak, ezért indokoltnak láttuk az ilyen jellegű kísérletek elvégzését [A4].

A nanocsőekben besugárzással létrehozott hibahelyek fontos szerepet játszhatnak az alkalmazásoknál. Így például kimutatták, hogy a hibák jelenléte befolyásolja a szén nanocsővek vezetési tulajdonságait [108]. Nanocső-kötegek besugárzásával a szomszédos nanocsővek között kötések alakíthatók ki, javítva ezáltal a köteg mechanikai [109] és vezetési [110] tulajdonságait.

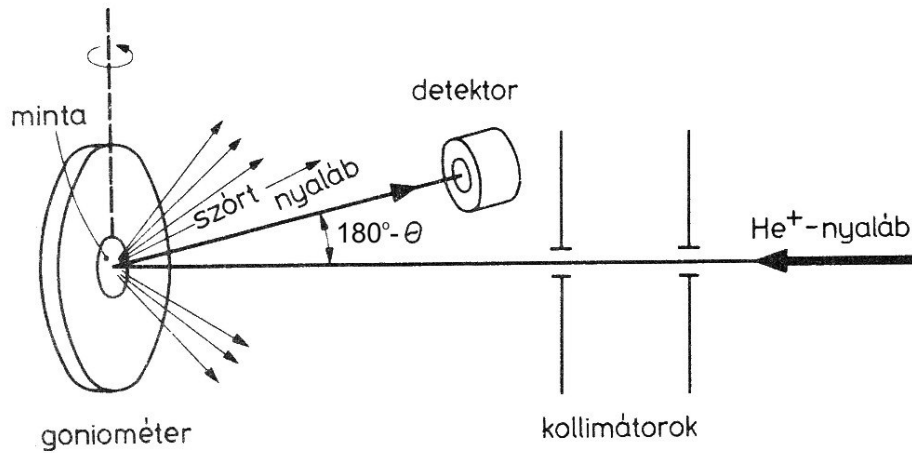
3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

Ebben a fejezetben röviden bemutatom a szén nanocsövek vizsgálatánál alkalmazott kísérleti módszereket. Az ion- és röntgensugaras módszereket, mint a Rutherford-visszaszórásos spektrometria (RBS), az ionok által gerjesztett röntgensugaras analízis (PIXE), és a röntgen-fluoreszcencia analízis (XRF) a katalitikus módon előállított szén nanocsöves mintákban tisztítás után megmaradt katalizátortartalom meghatározására alkalmaztam. A pásztázó alagútmikroszkópia (STM) és alagútspektroszkópia (STS) módszereket a tisztított szén nanocsövek, illetve Ar^+ ionokkal besugárzott nanocsövek vizsgálatára használtam. Az atomerő mikroszkópiát (AFM) kiegészítő módszerként alkalmaztam az STM mérésekhez.

3.1. ION- ÉS RÖNTGENSUGARAS MÓDSZEREK

3.1.1. Rutherford-visszaszórásos spektrometria (RBS)

A Rutherford-visszaszórásos spektrometria (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) egy nagyenergiás ionbombázásos módszer, amelyet elsődlegesen kémiai összetétel-analízisre, rácshiba vagy szennyeződés koncentrációmérésre, illetve ezek mélység szerinti eloszlásának vizsgálatára használnak. Egy tipikus kísérleti elrendezésben 1 – 3 MeV-os kollimált, könnyű részecskenyaláb (proton, $^4\text{He}^+$, stb.) esik a vizsgálandó minta felületére. A részecskék egy része nagy szögben szóródik a mintában levő atomokkal való rugalmas ütközés következtében. A visszaszórt részecskéket egy rögzített szögben elhelyezett detektorral detektálják, és energiájuk szerint analizálják. A kísérleti elrendezés vázlatát a 3.1. ábra szemlélteti [111].



3.1. ábra. A Rutherford-visszaszórás kísérleti elrendezésének vázlata [111].

A módszer kvantitatív tárgyalásához tekintsünk egy m tömegű, E_o energiájú részecskét, amely egy M tömegű részecskével rugalmasan ütközik. A folyamat K_M kinematikai faktorát az energia-, és impulzusmegmaradás törvényei határozzák meg:

$$K_M = \frac{E_V}{E_o} = \left[\frac{m \cos \theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta}}{m + M} \right]^2, \quad (8)$$

ahol E_V a visszaszórt részecske energiája, θ pedig a detektálás szöge a beesési irányhoz képest. $\theta \approx 170^\circ$ esetén a K_M aranyra 0,96, szilíciumra 0,56, oxigénre 0,32, stb. Látható, hogy a visszaszórt részecske energiájából meg lehet mondani, hogy az milyen atommal ütközött. A visszaszórás teljes hatáskeresztmetszete (σ) az a mennyiség, amely a szórás bekövetkezésének valószínűségét adja meg. Annak valószínűségét, hogy a részecskék $d\Omega$ térszögbe szóródjanak, a differenciális hatáskeresztmetszet ($d\sigma/d\Omega$) adja meg:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega = \frac{N_{d\Omega}}{N_0}, \quad (9)$$

ahol $N_{d\Omega}$ a $d\Omega$ térszögben szóródott részecskék száma, N_o pedig a felületegységre beeső részecskék száma. Merőleges beesés esetén, laboratóriumi koordináta-rendszerben a differenciális hatáskeresztmetszet alakja:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2 \left[\cos \theta + \sqrt{1 - \left(\frac{m}{M} \sin \theta \right)^2} \right]^2}{(2E_0 \sin^2 \theta)^2 \sqrt{1 - \left(\frac{m}{M} \sin \theta \right)^2}}, \quad (10)$$

ahol Z_1, Z_2 a lövedék és a tárgy rendszáma, e pedig az elektron töltése. A teljes hatáskeresztmetszet $\sigma = \int (d\sigma / d\Omega) d\Omega$ alakban írható fel.

A részecskék nemcsak a minta felszínén lévő atomokkal ütköznek, hanem behatolnak az anyagba néhány μm mélyséig, és az anyagban lévő atomokról is szóródnak. Az anyagba történő behatolásuk következtében a részecskék energiát veszítenek az elektronhéjakkal való kölcsönhatás következtében. Az energiaveszteség ismeretében lehetőség van mélységfüggő analízis elvégzésére [111].

Az RBS spektrum a detektáló egység sokcsatornás analizátorának egyes csatornáiban számlált beütésszámokból épül fel. A spektrum magassága (beütésszám, hozam) egy adott csatornában közvetlenül arányos a célatomok sűrűségével (N):

$$H(E) = Q \sigma(E_0) \Omega N \delta E / [S]. \quad (14)$$

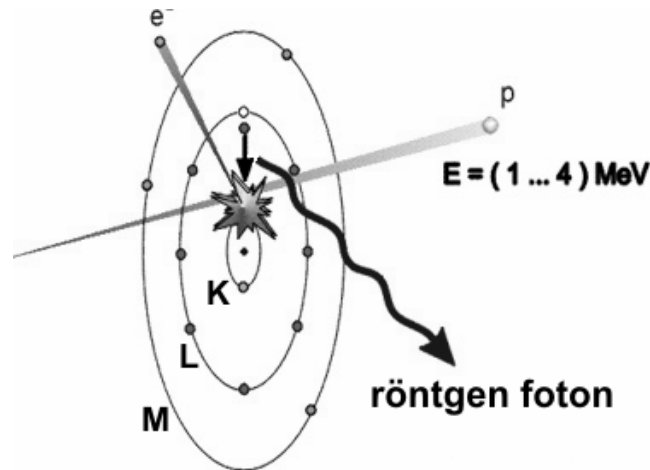
A fenti összefüggésben Q a mintába csapódott lövedékrészecskék számát jelenti (1 cm^2 -re beeső össztöltés), Ω a detektor térszöge, δE a csatorna energiaablaka, $[S]$ pedig a visszaszórási energiaveszteség paramétere (fajlagos veszteségi tényező) [111]. A minta

azon vastagságát, amelyből a részecskék a δE energiaablakba szóródnak, a $\delta x = \delta E / [S]$ összefüggés adja meg.

Ha a mintában többféle atom van, és kémiai összetételt akarunk meghatározni, akkor a különböző $K_{M_i} E_0$ energiáknál mért H_i magasságokból meg lehet határozni az elemek felületi koncentrációját. A módszer a $Z > 5$ rendszámú elemek kimutatására alkalmas, 1 – 3 atom % pontossággal. Mivel a H függ a σ hatáskeresztmetszettől, nagyobb tömegű atomok ugyanolyan koncentrációban nagyobb csúcsot eredményeznek. Ezért a módszer a nagyobb rendszámú elemekre érzékenyebb. Ugyanakkor a nagyobb rendszámú elemek felé haladva a szomszédos rendszámú elemek csúcsai közti energiakülönbség egyre csökken. Így például a vas és a kobalt nehezebben különböztethető meg egymástól, mint a szén a nitrogéntől. Ilyenkor a mérést más kiegészítő módszerekkel kell kombinálni, mint például az ionok által gerjesztett röntgensugaras analízissel (Particle Induced X-ray Emission, PIXE).

3.1.2. Ionok által gerjesztett röntgensugaras analízis (PIXE)

A Rutherford-visszaszórásos módszer egyik hátránya, hogy a tömegszám növelésével egyre nehezebben különbözteti meg a periódusos rendszerben szomszédos atomokat. Például, ha az E_0 bombázó energia 96 % -ánál egy csúcs jelentkezik az RBS spektrumon, akkor lehetetlen eldönteni, hogy a bombázó ion aranyról, platináról, vagy más nehézelemről szóródott vissza. Ilyen esetekben a mérések fontos kiegészítője az ionok által keltett röntgenfotonok analízise (Particle Induced X-ray Emission, PIXE). A részecskék, amikor kölcsönhatnak az atomokkal, bizonyos valószínűséggel elektronokat is eltávolítanak valamelyik pályáról. A belső K vagy L héjakon keletkezett üres helyeket magasabb energiájú pályákról töltik be elektronok. A két pálya közti energiakülönbséget fotonok formájában sugározzák ki (3.2. ábra).



3.2. ábra. Ion által indukált karakterisztikus röntgensugárzás. A *K* héjról kilökött elektron helyét elfoglalja egy elektron az *L* héjról, miközben karakterisztikus röntgensugárzást bocsát ki.

Az így keletkezett röntgensugárzás energiája jellemző a kibocsátó atomra. Vékony minta esetén, amikor az ionok energiavesztesége, illetve a keletkezett röntgensugárzás abszorpciója elhanyagolható, a felvett spektrum adott vonalának magassága (intenzitása) kifejezhető a

$$H_i = N \cdot n \cdot \sigma_i^x(E_0) \Omega \varepsilon(E_i) \delta x, \quad (15)$$

összefüggéssel, ahol N az adott sugárzást kibocsátó atomok koncentrációja a mintában, n a bombázó ionok száma, $\sigma_i^x(E_0)$ az adott átmenet hatáskeresztmetszete az E_0 energián (magába foglalja a fluoreszcenciahozamot is, azaz a radiatív átmenet valószínűségét minden lehetséges átmenethez viszonyítva), Ω a detektor térszöge, δx a minta vastagsága, $\varepsilon(E_i)$ pedig az E_i energiájú röntgensugárzás mérési hatásfoka. A szomszédos elemek karakterisztikus vonalai között sokszor csak néhány száz elektronvolt különbség van, viszont egy jó energiafelbontású detektorral ez a különbség jól kimutatható. A módszer érzékenysége 0,01 atom % körül van. Részletesebb leírást a PIXE és RBS módszerekről az irodalomban találhatunk [111, 112].

Kísérleteinkben a PIXE méréseket az RBS mérésekkel egyidejűleg végeztük (RMKI), két felületi záróréteges Si detektor alkalmazásával. A detektorokat $\theta = 165^\circ$ (RBS), illetve $\theta = 135^\circ$ (PIXE) irányba helyeztük el. A méréseket 3,5 MeV-os $^4\text{He}^+$ ionokkal végeztük.

3.1.3. Röntgenfluoreszcencia analízis (XRF)

A röntgenfluoreszcencia analízis (X-ray fluorescence, XRF) kvalitatív és kvantitatív elemanalízisre használt spektroszkópiás eljárás. Az XRF eljárásban egy röntgenső vagy egy radioaktív sugárforrás primer sugárzása gerjeszti az anyag atomjait vagy ionjait. A keletkező szekunder, karakterisztikus sugárzás (fluoreszcencia sugárzás) energia-analízise tájékoztat az anyag elemösszetételéről, míg az egy elem által emittált fluoreszcencia sugárzás intenzitásának méréséből ennek az elemnek a koncentrációjára lehet következtetni.

Az XRF mérőberendezésekben röntgensőves vagy radioizotópos gerjesztést alkalmaznak. A röntgensőves XRF műszerekben használt sugárforrásokat nagy dózisteljesítmény és széles spektrális tartomány jellemzi. Ez lehetővé teszi a minta alkotórészeinek nagy rendszám tartományban való hatékony gerjesztését. Radioizotópos gerjesztés esetén a dózisteljesítmény kisebb, de a műszer a röntgenső elmaradása miatt lényegesen egyszerűbb. A gerjesztésre használt izotópok spektruma vonalas. A széles rendszám tartományban történő analízis érdekében több sugárforrás áll rendelkezésre, amelyek közül az adott méréshez használandót a vizsgálandó elemeknek megfelelően kell megválasztani.

A gerjesztés után az alapállapotba való átmenet során felszabaduló energiát a minta atomjai foton vagy szekunder foto-elektron (Auger-elektron) alakjában adják le. Az emittált fotonok alkotják a röntgen-fluoreszcencia sugárzást, amely az atom jellemző vonalas spektrumával azonos. A q -adik sorozathoz ($q = \text{K, L, M, ...}$) tartozó szekunder

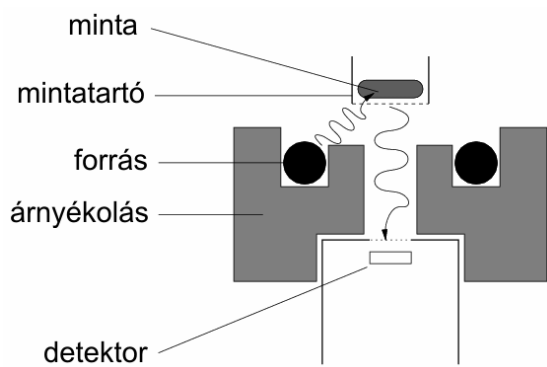
sugárzást emittáló atomok és a gerjesztett atomok számának a viszonya, az ún. fluoreszcenciahozam, erősen függ a rendszámtól. A $Z = 20$ (kálcium) alatti rendszámtartományban nagyon kicsi a fluoreszcenciahozam. Továbbá az alacsony rendszámú elemek karakterisztikus röntgensugárzásának energiája alacsony, ami miatt ez a sugárzás a mintában és a minta – detektor között erősen abszorbeálódik. Ezek miatt a fluornál ($Z = 9$) kisebb rendszámú elemeket nem (vagy nehezen) lehet meghatározni.

A mintából származó fluoreszcens sugárzás spektrális felbontása és kimutatása röntgensöves gerjesztés esetén rendszerint kristályspektrométerekkel és proporcionális vagy szcintillációs detektorokkal, radioaktív sugárforrással való gerjesztés esetén pedig félvezető detektorokkal történik.

A minta minden atomja nemcsak a primer röntgensugárzásnak van kitéve, hanem a mintában szóródott primer sugárzással, illetve más atomfajtáknak a mintában keletkező fluoreszcens sugárzásával is kölcsönhatásba kerülhet (magasabb rendű gerjesztés). A mintába behatoló primer sugárzás szóródás és abszorpció általi gyengülése és a minta belsejéből kilépő fluoreszcens sugárzás közötti összefüggés olyan kölcsönhatási folyamat következménye, amelyben a mintában levő minden elem részt vesz. Ezért van az, hogy egy elem fluoreszcens sugárzásának az intenzitása függ nemcsak ezen elem koncentrációjától, hanem általában a minta összetételétől is (mátrixhatás). Így manapság a kvantitatív analízist a gyakorlatban általában külső standardok (kalibráló minták) segítségével végzik, amelyek (a minta alapján) elegendő pontossággal előállíthatók.

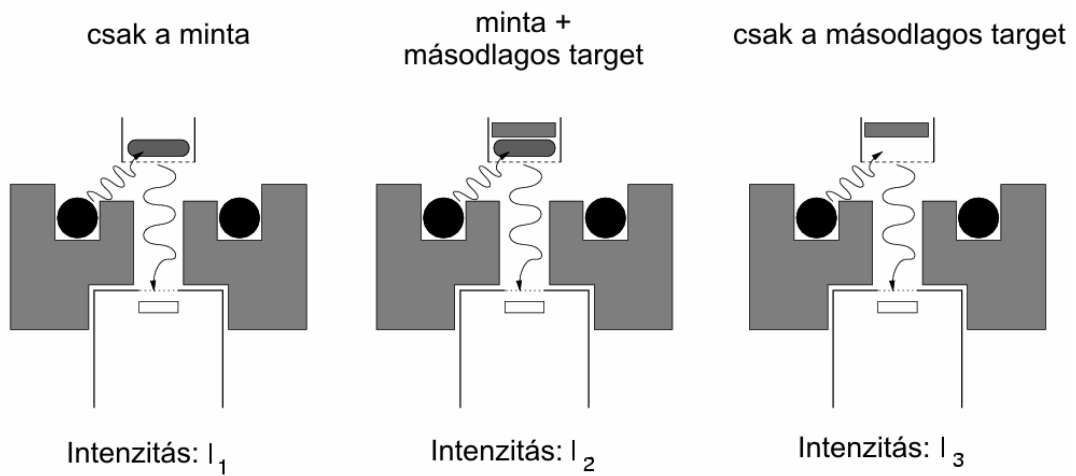
Az XRF eljárásban használt röntgensugárzás energiája 1 keV és 100 keV közötti tartományban van, és ennek megfelelően az áthatolóképesség nagyságrendje 1 μm -tól 1 cm-ig terjed.

Az általunk használt, a Részecske- és Magfizikai Kutatóintézetben (RMKI) található XRF mérőrendszer fő részei egy Cd^{109} forrás, valamint egy *Canberra 7333E* Si(Li) detektor (lásd 3.3. ábra).



3.3. ábra. Az XRF berendezés sematikus rajza.

A méréseket emisszió-transzmisszió módszerrel végeztük (lásd 3.4. ábra). A szén nanocső mintákat egy 2 cm²-es Al mintatartóra helyeztük.



3.4. ábra. Az emisszió-transzmissziós mérési módszer elve.

A használt intenzitás-koncentráció összefüggés:

$$I(w) = \xi \frac{w}{\mu^*} (1 - e^{-\mu^* \frac{m}{A}}), \quad (16)$$

ahol I a mért röntgenintenzitás a kérdéses elem K_α vonalában, ξ a kalibrációs paraméter, μ^* a minta abszorpciós együtthatója, m a bemért mintatömeg (grammban), A a mintatartó keresztmetszete (cm^2), w a mérendő (tömeg-) koncentráció. Mivel kis mintamennyiségekkel dolgoztunk, a $\mu^* \frac{m}{A}$ kifejezés kicsi, ezért a (16). összefüggés a

$$I(w) = \xi w \frac{m}{A} \left(1 - \frac{1}{2} \mu^* \frac{m}{A}\right) \quad (17)$$

alakra egyszerűsödik (sorfejtéssel, a másodrendű taggal bezárólag). A μ^* abszorpciós együttható függ a koncentrációtól, így az értéke minden minta esetén más. Emisszió-transzmissziós mérés esetén detektáljuk a mintából jövő sugarak intenzitását (I_1), majd a minta fölé helyezünk egy olyan anyagú lemezt, mint amely anyag koncentrációját meg akarjuk határozni a mintában (másodlagos target), és újra megmérjük a detektorba érkező sugarak intenzitását (I_2). Ebben az esetben a másodlagos targetből származó röntgensugárzásnak először a mintán kell áthaladnia és azután kerül a detektorba, így $I_2 - I_1$ adja meg a másodlagos targetből származó intenzitást. Végül a mintát kivesszük a lemez útjából, és detektáljuk a másodlagos targetből érkező csillapítatlan röntgenintenzitást (I_3). A másodlagos targetből a minta jelenlétében detektált intenzitás felírható, mint:

$$I_2 - I_1 = I_3 \cdot e^{-\mu^* \frac{m}{A}}, \quad (18)$$

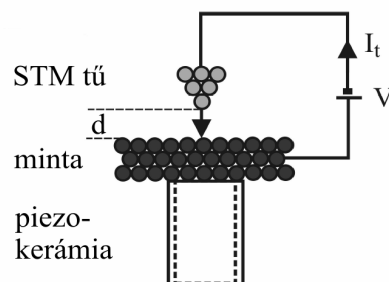
ahonnan a μ^* abszorpciós együttható kiszámítható.

A módszerről részletesebb leírás az O. Brümmer, J. Heydenreich, K. H. Krebs és H. G. Schneider által szerkesztett könyvben található [112].

3.2. PÁSZTÁZÓSZONDÁS MÓDSZEREK

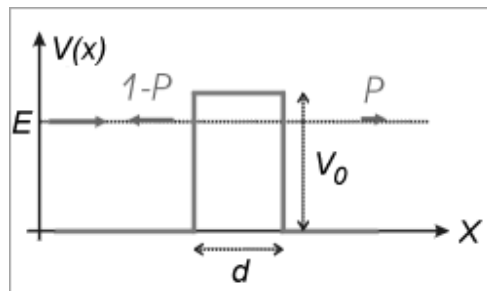
3.2.1. Pásztázó alagútmikroszkópia (STM)

A pásztázó alagútmikroszkóp (Scanning Tunneling Microscope, STM) egy modern felületvizsgáló eszköz, amely vezető és félvezető felületek atomi léptékű vizsgálatára és módosítására alkalmas [113]. Működési elve a kvantummechanikából ismert alagút-effektuson alapszik. Az STM-ben egy igen hegyes tűt helyezünk a felülettől nanométeres távolságra (és feszültséget kapcsolunk a tű és a minta közé). Ilyenkor fellép az alagút-effektus, amikor is bizonyos valószínűséggel elektronok fognak átlépni a tűből a mintába és fordítva. Ha a tű és a minta között nincs feszültség, akkor a tűből a mintába alagutazó elektronok száma nagyságrendileg megegyezik a mintából a tűbe jutó elektronok számával, és nincs mérhető alagútáram. Ekkor a Fermi-szintek kiegyenlítődnek, és kialakul a kontaktpotenciál, amely megakadályozza a további töltésvándorlást. Ezért a tű és a minta közé *volt* nagyságrendű feszültséget kapcsolunk (3.5. ábra), melynek hatására az egyik alagutazási irány kedvezőbb lesz az elektronok számára (a feszültség polaritása szerint) és megjelenik egy nanoamper nagyságrendű alagútáram. A tűvel pásztázó mozgást végzünk a minta síkjában, miközben egy visszacsatoló hurok a tű felület feletti magasságát szabályozza úgy, hogy az alagútáram állandó értéken maradjon (állandó áramú leképezés). A rögzített adat minden pontban az STM tű magassága (d).



3.5. ábra. A pásztázó alagútmikroszkóp (STM) sematikus ábrája.

Annak becslésére, hogy mekkora alagútáram folyik a túból a mintába, alkalmazzuk a fémek tanulmányozásában használt potenciálgát modellt. Ebben a modellben figyelembe vesszük, hogy a vezetési elektronok a fémbe kötöttek, kiszabadításukhoz munkát kell befektetni (kilépési munka). Az elektronok egy véges energiasávot foglalnak el, és a legmagasabb energiájú betöltött állapot energiája a Fermi energia (E_F). Ennek az energiasávnak a szerkezetét a $\rho(E)$ állapotsűrűség függvény (Density of States, DOS) írja le, és a $\rho(E)d(E)$ mennyiség az E energia körüli dE intervallumban található elektronállapotok száma. Az alagúteffektus elmélete szerint [114] egy E energiájú részecske véges (P) valószínűséggel képes áthatolni egy d szélességű és V_0 magasságú potenciálgáton (3.6. ábra) akkor is, ha energiája kisebb a



3.6. ábra. E energiájú részecske P valószínűséggel hatol át egy V_0 magasságú és d szélességű potenciálgáton, és $(1 - P)$ valószínűséggel verődik vissza.

potenciálgát magasságánál ($E < V_0$):

$$P = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2kd}, \quad (18)$$

ahol $k = \sqrt{2m/\hbar^2(V_0 - E)}$, és feltételeztük, hogy $kd \gg 1$.

Tekintsük továbbá az STM tűt és a mintát két, egymástól d távolságban lévő elektródának, amelyek közé U_t előfeszítést kapcsolunk. A dE tartományba alagutazó

elektronok száma függeni fog a P átmeneti valószínűségtől, valamint attól is, hogy a két elektródában hány állapot van ebben a dE tartományban. Így a teljes eU_t energiaintervallumban folyó I_t alagútáram:

$$I_t \sim \int_{E_F}^{E_F + eU_t} \rho_{\text{tű}}(E - eU_t) \cdot \rho_{\text{minta}}(E) \cdot P(E, U_t) dE . \quad (19)$$

Kis előfeszítés esetén feltételezhetjük, hogy a P alagutazási valószínűség és a tű állapotsűrűsége elhanyagolható mértékben függenek az energiától. Ekkor a fenti összefüggés a következő alakra redukálódik:

$$I_t \sim \int_{E_F}^{E_F + eU_t} \rho_{\text{minta}}(E) dE . \quad (20)$$

A gyakorlatban az STM-et *topográfiai* vagy *spektroszkópai* üzemmódban használjuk. Topográfiai üzemmódban U_t előfeszítés és $I_{\text{referencia}}$ alagútáram érték mellett egy $Z(X, Y)$ felületet veszünk fel, ahol (X, Y) a minta síkját jelenti, Z pedig a tű minta feletti magasságát (a tű X , Y és Z irányú mozgását piezokerámiák végzik). Ha feltételezzük, hogy a P mellett a minta állapotsűrűsége is állandó mindegyik (X, Y) pontban, akkor a $Z(X, Y)$ felület nulladik közelítésben a felület geometriai alakját, topográfiáját fogja megadni. A valóságban azonban ezek a mennyiségek a helytől is függhetnek, így a mért felület együttesen tartalmaz topográfiai és elektronszerkezeti adatokat a mintáról. Kis (infinitezimális) előfeszítés esetén, és figyelembe véve a helyfüggést, a (20) képlet felírható:

$$I_t(\vec{r}, U_t) \sim U_t \cdot \rho_{\text{minta}}(E = E_F, \vec{r}), \quad (21)$$

tehát az alagútáram mindenhol a minta állapotssűrűség függvény Fermi-szintnek megfelelő értékével lesz arányos. A visszacsatolás miatt az I_t értéke folyamatosan az $I_{referencia}$ értékével lesz megegyező, ezért a kapott kép első közelítésben egy állandó állapotssűrűségű felület lesz.

Amint a (20)-as összefüggésből is látható, az STM-mel lehetőségünk van arra, hogy feltérképezzük a minta állapotssűrűség függvényét. Ez a kísérlet spektroszkópiai üzemmódban (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) végezhető el. Ilyenkor megállunk a tűvel egy kiválasztott (X, Y) pont felett (\vec{r}_0), kikapcsoljuk a visszacsatoló hurkot, majd felvesszük az alagútátmenet áram-feszültség karakterisztikáját, az $I_t(U_t)$ görbét. A (20)-as képlet alapján, az $I_t(U_t)$ görbe deriváltja arányos lesz a minta állapotssűrűségével:

$$\frac{dI_t(U_t)}{dU_t} \sim \rho_{\text{minta}}(E = E_F + eU_t, \vec{r} = \vec{r}_0). \quad (22)$$

A gyakorlati STM mérés esete különbözik a fenti leírásban feltételezett egydimenziós modell esetétől. Egy hegyes tű és egy minta felülete között tulajdonképpen háromdimenziós potenciálfalat kell figyelembe venni. A potenciálfal alakja is erősen eltérhet a potenciálfal modellben feltételezett derékszöges alaktól. A pásztázó alagútmikroszkópos kísérletek szimulációjánál leggyakrabban használt modell a Tersoff és Hamann által javasolt modell [115], amelyben a tű-minta kölcsönhatások elhanyagolhatóak és a tű hegye közelítőleg úgy írható le, mint egy s pályával rendelkező atom. Egy átfogó és részletes leírás az STM-ről a R. Wiesendanger és H.-J. Güntherodt által szerkesztett könyvekben található [116].

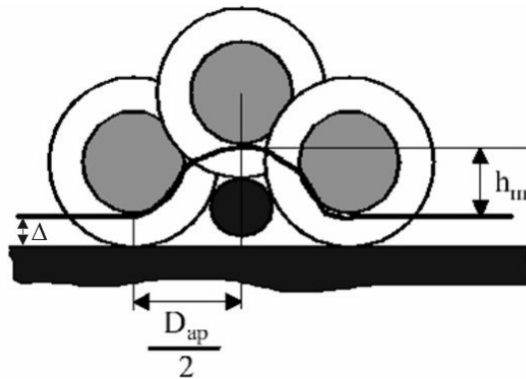
A kísérleteket egy Nanoscope E (Digital Instruments) típusú STM/AFM berendezéssel végeztem, amely levegőn és szobahőmérsékleten működik. Az STM tűt mechanikai vágással készítettem Pt/Ir huzalból. A topográfiai méréseket állandó áramú

üzem módban végeztem. A tű-minta előfeszítéshez 0,1 – 0,7 V-ot, a referencia alagútáramnak pedig 0,2 – 1 nA közötti értékeket használtam. Az atomi felbontású leképezéshez általában 0,1 V-ot, és 1 nA-t állítottam be.

3.2.1.1. Szén nanocsövek leképezése pásztázó alagútmikroszkóppal

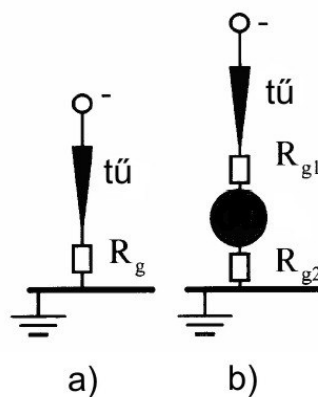
A pásztázó alagútmikroszkópos vizsgálathoz a szén nanocsöveket előbb szerves oldószerbe helyeztem (1 mg szén nanocső minta 20 ml toluolban), és ultrahangos keveréssel (60 – 90 perc) szuszpenziót hoztam létre. Ebből a szuszpenzióból grafit (highly oriented pyrolytic graphite – HOPG) felületre cseppentettem egy-két cseppet, pipetta segítségével. Az oldószer pár perc alatt elpárologott, míg a nanocsövek ott maradtak szétszórva a felületen. Az így elkészített mintákat STM-mel vizsgáltam, állandó áramú üzemmódban.

Szén nanocsövek STM-mel való leképezése esetén többféle torzító effektust kell figyelembe venni. Az egyik ilyen effektus a kiszélesedés: mivel a tű nem pontszerű, hanem véges geometriai mérete van, az elektronok nemcsak a felülethez legközelebbi pontból alagutaznak a nanocsőbe, hanem a felülettől távolabb levő pontokból is, amikor ezek elegendően közel kerülnek a nanocsőhöz. Így a tű elkezd emelkedni (hogy állandó maradjon az áram) és a nanocső átmérője kiszélesedik az XY síkban. Ezt szemlélteti a 3.7. ábra, ahol h_m a nanocső látszólagos magassága, D_{ap} a nanocső kiszélesedett átmérője, Δ pedig a tű-minta alagútköz, amely fehér gyűrű formájában van ábrázolva. A vastagabb vonallal rajzolt burkológörbe a pásztázási vonalnak felel meg. Az ábra alapján felírhatjuk, hogy $D_{ap}/2 = R_{tű} + R_{cső} + \Delta$, ahol $R_{tű}$ és $R_{cső}$ az STM tűhegy, illetve a nanocső sugara. Egyfalú szén nanocső és nagyon tompa tű esetén ($R_{tű} \gg R_{cső}$) a kiszélesedés tízszeres is lehet, azaz a nanocső képezi le a tű hegyét [70].



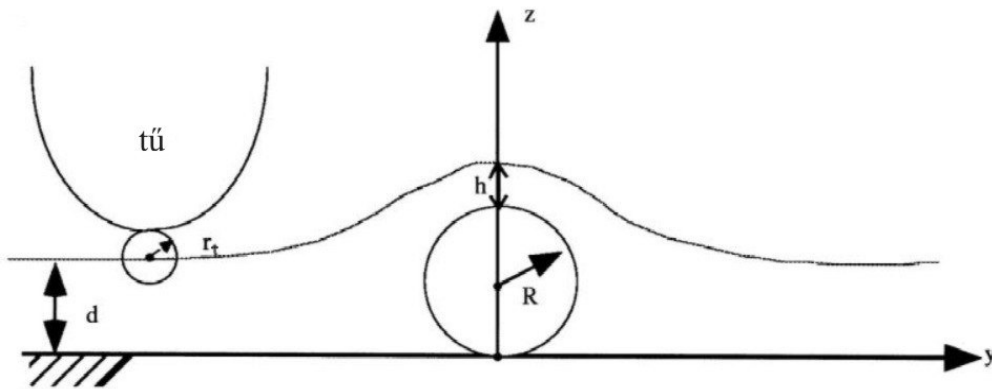
3.7. ábra. Az STM tű sematikus ábrázolása 2D-ben [19]: a tű hegye kör alakú, az alagútköz (Δ) pedig fehér gyűrű formájában van ábrázolva. A kisebb fekete kör egy nanocső keresztmetszetét ábrázolja (D_{ap} a nanocső kiszélesedett átmérője, h_m pedig a nanocső látszólagos magassága). A vastag vonalú burkológörbe a pásztázási vonalat ábrázolja.

Egy másik effektus, amelyet figyelembe kell venni akkor jelentkeznek, amikor az STM tű a nanocső felett pásztáz. Ilyenkor az elektronok két alagútközön keresztül jutnak el a hordozóba [19]. Az egyik alagútköz a tű – nanocső távolság, a másik pedig a nanocső – hordozó távolság, amely körülbelül egyenlő a grafitrétegek között levő van der Waals távolsággal (kb. 0,34 nm). Ez a két alagútköz két sorba kötött ellenállásként is értelmezhető (3.8b. ábra), melyek eredő ellenállása nagyobb a tű – hordozó alagútköz ellenállásánál (tű – hordozó alagútközről beszélünk abban az esetben, amikor az STM tű nem a nanocső felett, hanem csak a grafit felület felett pásztáz – 3.8a. ábra).



3.8. ábra. Sematikus ábrázolás [19]: a) az STM tű a hordozó felett pásztáz: R_g a tű – hordozó alagútköz ellenállása; b) az STM tű a nanocső felett pásztáz: R_{g1} a tű – nanocső alagútköz ellenállása, R_{g2} a nanocső – hordozó ellenállása.

A két alagútköz által okozott nagyobb ellenállás eredményeképpen a tű közelíteni fog a nanocsőhöz, hogy állandó maradjon a beállított alagútáram. Így a tű – nanocső alagútköz (h) kisebb lesz (lásd 3.9. ábra), mint a tű – hordozó alagútköz (d).



3.9. ábra. Sematikus ábrázolás [117]: az STM tű – nanocső alagútköz (h) kisebb a tű – hordozó alagútközénél (d). R a nanocső sugarát jelöli, r_t pedig az STM tű hegyének görbületi sugara. Az ábra nem veszi figyelembe, hogy a nanocső van der Waals távolságra (0,3 nm) van a hordozótól.

Az, hogy mennyire közelíti meg az STM tű a nanocsövet, attól is függ, hogy mennyire különbözik a nanocső elektronszerkezete a HOPG hordozó elektronszerkezetétől [118]. Az STM-mel mért magasság tehát általában kisebb a nanocsövek valódi átmérőjénél, ezért használjuk inkább a látszólagos magasság kifejezést. UHV STM-ben és 4 K hőmérsékleten vizsgált egyfalú szén nanocső esetén például a látszólagos magasság 0,5 nm-rel is kisebb volt a Van Hove szingularitások helye alapján számolt átmérőnél [8]. Kim és munkatársai arról számolnak be, hogy az általuk – UHV STM-ben, 77 K-en – vizsgált egyfalú szén nanocsövek látszólagos átmérői 0,2 ÷ 0,6 nm között változtak [117]. Ebből arra következtettek, hogy esetükben az STM tű – nanocső alagútköz $h \leq 0,2$ nm. Ilyenkor az STM tű deformálhatja a nanocsöveket [119], amely rendellenesen kis látszólagos magasságértékek méréséhez vezethet.

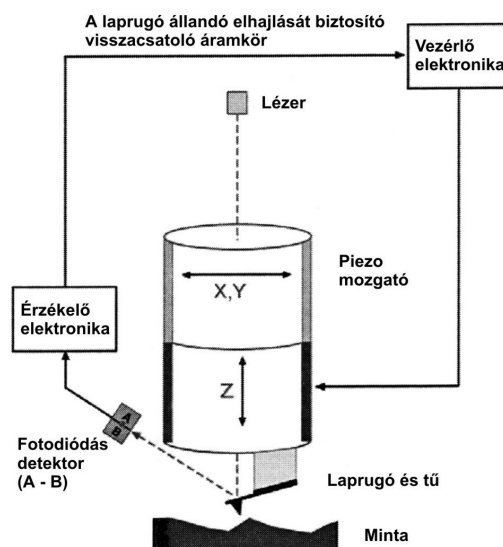
Egy másik effektus jelentkezhet akkor, ha az STM tű hegyére egy vagy több különálló szennyeződés tapad, vagy ha az STM tű előállításakor több, egymáshoz közel álló tűhegy keletkezik. Ilyenkor a nanocsöveket minden tűhegy (szennyeződés)

leképezheti, és így az STM felvételen ugyanaz a nanocső többször megjelenhet (szellemképes lesz).

3.2.2. Atomerő mikroszkópia (AFM)

Az STM felfedezése a pásztázószondás módszerek egész családjának a kifejléséhez vezetett. Az egyik legfontosabb eszköz ebből a családból az atomerő mikroszkóp (*Atomic Force Microscope - AFM*), melyben szintén egy hegyes tűt mozgatnak a minta felett. Az AFM leggyakrabban használt üzemmódjai a kontakt üzemmód (*contact mode*) és a kopogtató üzemmód (*tapping mode, non-contact mode*). Az alábbiakban a kontakt üzemmódot ismertetem részletesebben, mivel ezt alkalmaztam a kísérleteim során.

Az AFM tű egy piramis alakú szilícium-nitrid darabka, amely egy laprugóra van rögzítve (3.10. ábra). A laprugó felső oldalát lézerténnel világítjuk meg, mely visszaverődik a laprugóról egy kétszegmensű fotodióda detektorba.



3.10. ábra. Az atomerő mikroszkóp (AFM) sematikus ábrája.

Ha a tű nincs a felületen, a lézer fény egyenlő mértékben világítja meg a fotodióda *A* és *B* szegmenseit (a detektor közepére esik a lézersugár). Amikor viszont a laprugót a mintához közelítjük és a tű eléri a felületet (kontakt üzemmód), akkor a laprugó kissé elhajlik, a lézersugár pedig egyenlőtlenül fogja megvilágítani az *A* és *B* részeket. A két szegmens megvilágításának a különbsége arányos a laprugó elhajlásával. Ezt a jelet egy visszacsatoló áramkör használja fel arra, hogy a laprugónak az elhajlását állandó értéken tartsa. Ez úgy történik, hogy amikor a pásztázás során a laprugó a beállított értéknél nagyobb (vagy kisebb) elhajlást szenved, akkor a tűt *Z* irányban mozgatja felfele (vagy lefele). Azáltal, hogy a laprugó elhajlása állandó marad, a tű és a minta közti erő is állandó marad, a rögzített *Z(X,Y)* felület pedig a minta topográfiáját adja meg. Akárcsak az STM esetén, a tű *X*, *Y* és *Z* irányú mozgatását itt is piezokerámiák végzik. Azt az erőt, amellyel a tű a felületre hat, a Hooke-törvény alapján becsülhetjük meg: $F = -k \cdot x$, ahol *k* a laprugó rugóállandója, *x* pedig a laprugó elhajlása. Az AFM tűk rugóállandója általában 0,01 és 1 N/m között van, így a tű és a minta között fellépő erő nN és μ N között változik. Az AFM egyik előnye az STM-mel szemben, hogy szigetelő minták vizsgálatára is alkalmas, egyik hátránya viszont az, hogy az AFM tűk általában tompábbak (görbületi sugaruk 5 – 60 nm között változik), ami korlátozza a vízszintes irányú felbontóképességet. Bővebb leírás az atomerő mikroszkópiáról a S. N. Magonov és M.-H. Whangbo által szerkesztett könyvben található [120].

Az AFM méréseket Nanoscope E (Digital Instruments) típusú STM/AFM berendezéssel végeztem. AFM tűnek egy 5 – 10 nm görbületi sugarú szilícium-nitrid tűt használtam, 0,13 – 0,14 N/m-es rugóállandójú laprugóval. A kísérleteket kontakt üzemmódban végeztem, és a tű – minta kölcsönhatási erőt a lehető legkisebbre állítottam (nN nagyságrendű erő).

4. EREDMÉNYEK

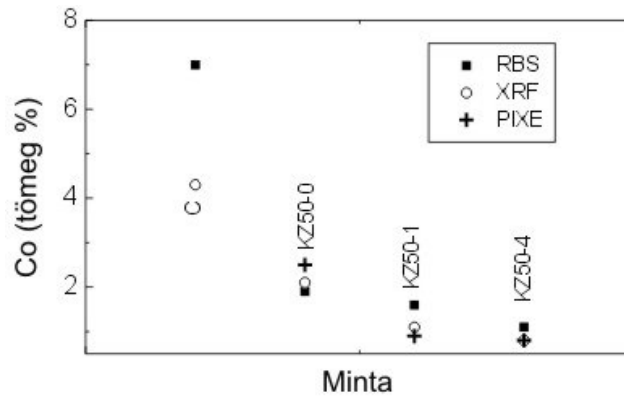
4.1. KATALITIKUS CVD MÓDSZERREL ELŐÁLLÍTOTT TÖBBFALÚ SZÉN NANOCső MINTÁK KÉMIAI TISZTÍTÁSÁNAK HATÁSA

Amint azt már láttuk a 2.4. fejezetben, előállítás után a szén nanocsöveket általában tisztítani kell, a nemkívánatos termékek eltávolítása érdekében. Az általam vizsgált szén nanocsövek acetilén katalitikus bontásából keletkeztek (Namur, Belgium) 700 °C-os kemencében, 2,5 % Co katalizátoron [121]. Előállítás után ismételt hidrogén-fluoridos oldással és szűréssel távolították el a mintából a zeolit katalizátor hordozót (KZ50.0), majd az így kapott mintákat $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -as oxidációnak vetették alá (nedves oxidáció), hogy eltávolítsák az amorf szenet és a grafitos szemcséket. A 2.4. fejezetben említettük, hogy 0,4 mólos $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -as kezelést alkalmazva gyakorlatilag tiszta nanocsövek maradnak, azonban ilyenkor az anyagveszteség is nagy [85]. Ezért a namuri csoport egy más tisztítási eljárást próbált ki, melynek célja az volt, hogy az amorf szenet hatékonyan eltávolítsák úgy, hogy a nanocsövek lehetőleg ne roncsolódjanak. Ehhez kis moláris arányú $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ oldatot kellett alkalmazni. Az oxidáció két lépésben történt: az első egy 0,3 mólos $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ kezelés (ennek eredménye a KZ50.1-gyel jelölt minta), majd ezt követően egy újabb, 0,1 mólos $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ kezelés (KZ50.4). A „C”-vel jelölt minta a KZ50.0-ból készült, 21 órás levegőn végzett oxidációval 400 °C-on (száraz oxidáció).

A különböző mintákban levő Co katalizátormennyiséget RBS, PIXE és XRF módszerek segítségével vizsgáltam. Mindhárom módszer esetén a Co koncentrációs méréseket kalibráltuk, ismert Co és szén tartalmú mintákat használva.

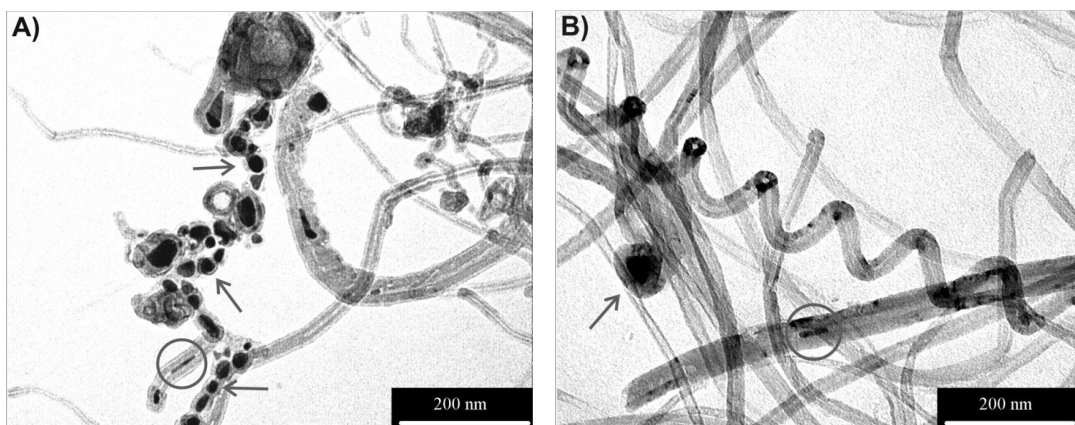
Az 4.1. ábrán láthatók a különböző mintákban mért Co koncentráció értékek. Látható, hogy a Co tartalom lecsökkent kb. 2 (tömeg) %-ról kb. 1 %-ra a kétlépcsős

nedves oxidáció hatására. A „C”-vel jelölt mintában látszólag megnőtt a Co tartalom. Ez azért van, mert a száraz oxidáció eltávolított sok amorf szenet, de Co részecskéket nem (ezek oxid formában ott maradtak).



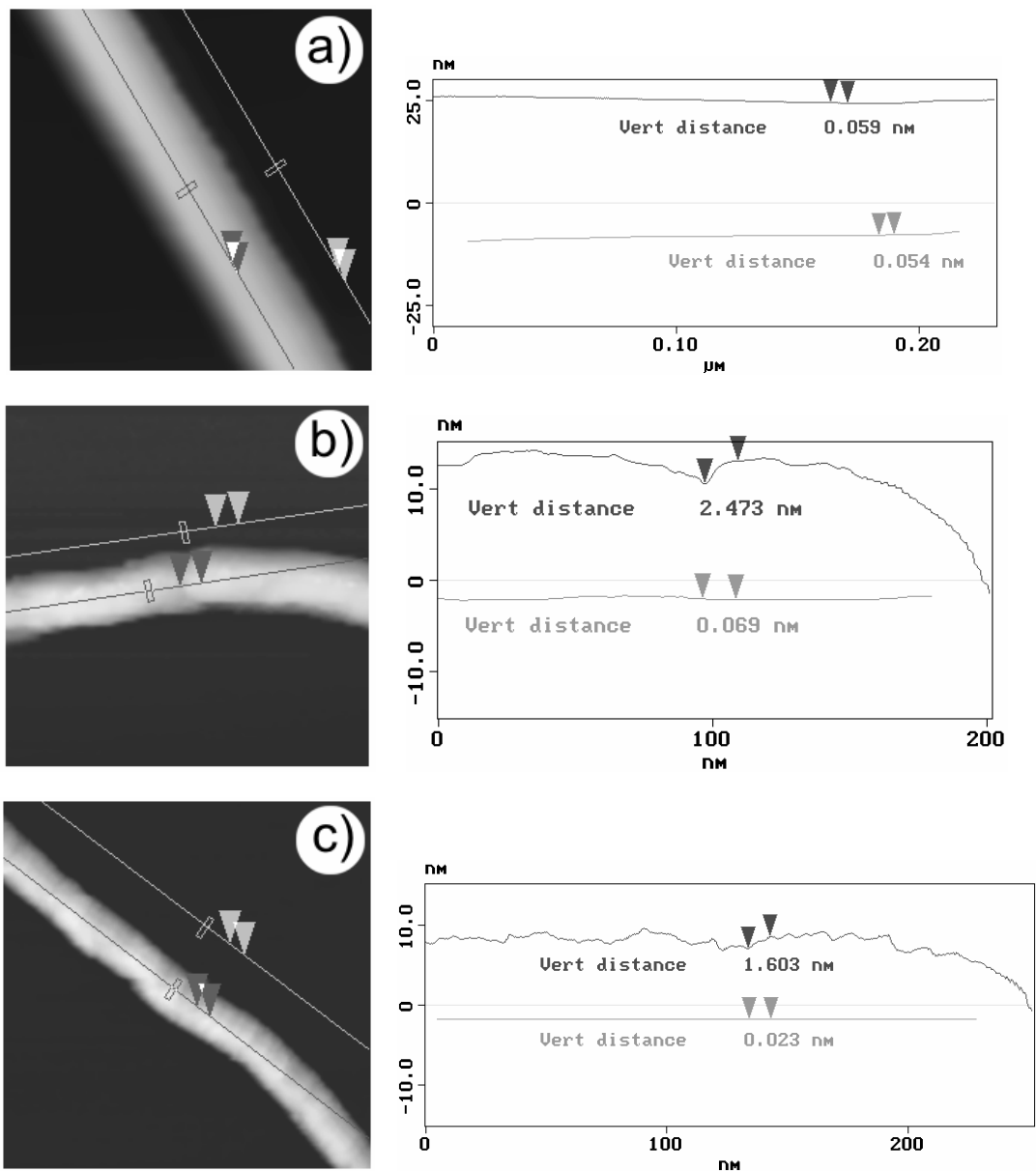
4.1. ábra. Különböző szén nanocső mintákban RBS, PIXE, és XRF módszerekkel mért Co tartalom [A1]: *KZ50.0* – a katalizátor hordozó eltávolítása után; *KZ50.1* – az első, 0,3 mólos $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -as oxidáció után; *KZ50.4* – a *KZ50.1*-es minta, a második, 0,1 mólos $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -as oxidáció után; „C” – a *KZ50.0*-ás minta 21 órás 400°C -os száraz oxidáció után.

A transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételeken az látszik, hogy tisztítás előtt és után is több Co katalizátorszemcse a nanocsövek és más grafitszerű részecskék belsejében helyezkedik el (lásd 4.2. ábra). Ez azt mutatja, hogy a tisztítás folyamán a beágyazott Co részecskéket nem lehetett eltávolítani a mintából.



4.2. ábra. Nanocsövek és grafitszerű részecskék belsejében látható Co szemcsék (TEM felvételek) A) az első, 0,3 mólos kálium-permanganátos oxidáció után (*KZ50.1*), és B) a második, 0,1 mólos $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -as oxidáció után (*KZ50.4*) [D34]. Az ábrákra rajzolt nyilak és karikák a beágyazott szemcsékre hívják fel a figyelmet.

A KZ50.0, KZ50.1 és KZ50.4-es mintákról készült STM felvételeken ($U = 0,5 \text{ V}$ és $I = 0,2 \text{ nA}$) nyomon követhető a savas oxidáció hatása. A 4.3a. ábrán látható, hogy a zeolit hordozó eltávolítása után (KZ50.0) a nanocsövek nem roncsolódtak jelentős módon.



4.3. ábra. Többfalú szén nanocsövek STM felvételei ($U = 0,5 \text{ V}$ és $I = 0,2 \text{ nA}$): a) zeolit hordozó eltávolítása után (KZ50.0); b) az első oxidációs lépés után (KZ50.1); c) a második nedves oxidációs lépés után (KZ50.4). A vonalmetszeten látható, hogy az oxidáció roncsolta a nanocsövek falait (a nanocső felülete érdes, a hordozóé nem).

Az első nedves oxidációs lépés viszont maródási krátereket hozott létre a nanocsövek felületén (KZ50.1). Ilyen krátert látunk a 4.3b. ábrán, melynek mélysége kb. 2,5 nm a vonalmetszet alapján. A kráter mellett meg lehet figyelni olyan nanocső részeket is, ahol a roncsolódás jóval kisebb (egyenes szakaszok a vonalmetszeten). Az eltérő mértékű roncsolás nagy valószínűséggel a hibahelyekkel van összefüggésben: azokon a részeken, ahol a szerkezetben már eleve több hiba volt jelen, az oxidáció nagyobb roncsolást eredményezett. A 4.3c. ábrán látható, hogy a második oxidációs lépés után a nanocsövek felülete még érdekesebb lett. Az előző tisztítási lépés után még megfigyelhető sík szakaszok is eltűntek. Az ábrán bemutatott nanocső szakaszon 1 – 2 nm-es maródási krátereket figyelhetünk meg, amelyek részben átfednek. A mérések tehát azt mutatják, hogy az alkalmazott többlépcsős tisztítási eljárás módosítja a nanocsövek felületét.

Összefoglalás:

CVD-vel előállított szén nanocső mintákban megmértem a kobalt katalizátor eltávolításának mértékét az egyes tisztítási lépések során (RBS, PIXE, és XRF módszerekkel), és meghatároztam a maradék kobalt mennyiségét az adott teljes tisztítási eljárásra. Ez 1 tömeg %-nak adódott, ami két és félszeres csökkenést jelent a tisztítatlan mintához képest. TEM felvételek alapján kimutattam, hogy a maradék kobalt a nanocsövek és más grafitszerű szerkezetek belsejében marad a mintában. STM mérésekkel kimutattam, hogy az alkalmazott többlépcsős tisztítási eljárás roncsolja a nanocsövek felületét, azokon nanométeres nagyságrendű krátereket hoz létre [A1, A2].

4.2. AR⁺ IONOKKAL BESUGÁRZOTT SZÉN NANOCŐVEK VIZSGÁLATA STM ÉS STS MÓDSZEREKKEL

Az alábbiakban leírt besugárzásos kísérletek célja az volt, hogy ponthibákat hozzunk létre a HOPG felületen elhelyezett szén nanocővek falaiban, melyeket utólag vizsgálni lehet egy arra alkalmas eszközzel, a pásztázó alagútmikroszkóppal. Ezért a nanocőveket kis dózisé, 30 keV-os Ar⁺ ionokkal sugároztuk be a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet (MFA) egyik ionimplantációs berendezésével. Vakanciák létrehozásához ennél kisebb energia is elegendő [lásd a 2.5. fejezet], viszont az implantációs berendezés nem működtethető 30 kV-nál kisebb gyorsító feszültséggel. A 2.15. ábra szerint a 30 keV-os Ar⁺ ionok (0,75 keV/ate) főleg az atommagokkal való rugalmas ütközések során veszítik el energiájukat.

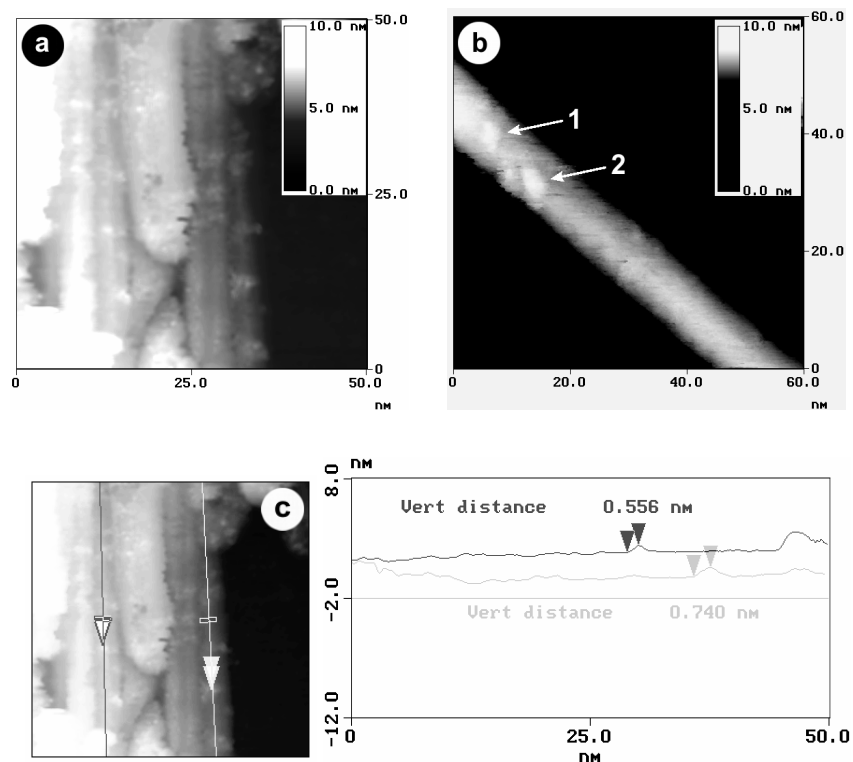
Az irodalomban eddig csak szimulációs STM felvételek jelentek meg besugárzás által keltett szén nanocő hibákról. Ezeket az elméleti munkákat kívántuk kiegészíteni kísérleti eredményekkel.

4.2.1. Egyfalú szén nanocővek kis dózisé besugárzása

Kereskedelmi forgalomban beszerzett egyfalú szén nanocőveket ultrahanggal ráztam toluolban, és az így kapott szuszpenzióból cseppentettem grafit (HOPG) felületre. Az így előkészített mintát besugároztuk 30 keV-os Ar⁺ ionokkal, $D = 5 \times 10^{11}$ ion/cm²-es dózissal. Besugárzás után a mintát pásztázó alagútmikroszkóppal vizsgáltam.

Az STM-es vizsgálat során atomi skálájú, a becsapódó ionok által indukált hibákat figyeltem meg a nanocővek falában. A 4.4. ábrán bemutatott nanocő-köteg (a. ábra) illetve különálló nanocő (b. ábra) képeken látható, hogy ezek a hibák néhány tizednanométeres kiemelkedések (c. ábra) formájában jelennek meg az STM felvételeken

($U = 0,5 \text{ V}$ és $I = 0,3 \text{ nA}$). Ezek a dombszerű kiemelkedések hasonlóak a besugárzott grafit felületén korábban megfigyelt kidülledésekhez [122]. Egyfalú szén nanocsövekkel végzett szimulációk azt mutatják, hogy a nanocsőben jelen levő egyszerű vakancia kiemelkedésként (világos kontrasztként) jelenik meg az STM felvételen [96]. Amint a 2.5. fejezetben is tárgyaltuk, a vakanciák helyén megjelenő többletállapotok részt vesznek az alagutazási folyamatban. Így amikor az STM tű éppen egy vakancia felett pásztáz, lokálisan megnő az alagútáram, és a visszacsatoló rendszer néhány angströmmel feljebb emeli a tűt azért, hogy az alagútáram beállított értéke állandó maradjon (állandó áramú üzemmód). Így a vakancia szimulált STM felvételén látható kiemelkedés csak látszólagos.

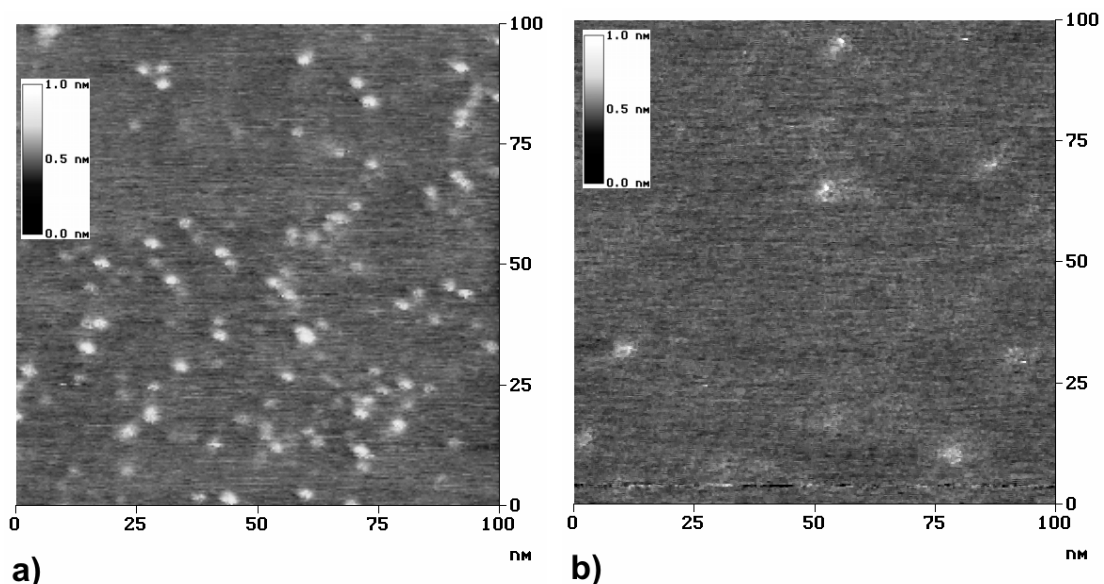


4.4. ábra. (a) Besugárzott nanocső-köteg STM felvétele [A3]. A látszólagos kiemelkedések ion-indukált hibahelyeknek felelnek meg. (b) Különálló szén nanocsövön megfigyelt hibahelyek, melyeket 1-gyel, illetve 2-vel jelöltem. (c) Az (a) ábrán látható nanocsövek tengelye mentén meghúzott vonalmetszettek mutatják a kiemelkedések mértékét. Az ábrák $U = 0,5 \text{ V}$ és $I = 0,3 \text{ nA}$ paraméterekkel készültek.

Hasonlóképpen, kísérleti STM-mel detektált hibahelyeken a mért kiemelkedések többsége is valószínűleg elektronszerkezeti eredetű, ezért a továbbiakban a látszólagos kiemelkedés kifejezést használom.

A vizsgálataim során azt találtam, hogy a hibahelyeken mért látszólagos kiemelkedések a 0,2 – 0,9 nm-es tartományban vannak. A mérésekből nem lehet pontosan meghatározni, hogy milyen típusú hibák keletkeztek a besugárzás során. Az előzőekben láttuk, hogy a megfigyelt látszólagos kiemelkedéseket okozhatják például a vakanciák által indukált lokális elektronszerkezeti változások, viszont a vakanciáknál keletkezett lógó kötések valószínűleg telítették a környezetből adszorbeált atomok, így nem zárhatjuk ki ezen adszorbeált atomoknak a látszólagos kiemelkedések mértékére gyakorolt hatását.

Kiegészítve az STM méréseket, a besugárzott HOPG felületet megvizsgáltam AFM mérésekkel is (kontakt üzemmódban – *contact mode*). A 4.5. ábrán a besugárzott HOPG felületről láthatunk egy STM felvételt ($U = 0,7$ V, $I = 0,3$ nA) (a), illetve egy AFM felvételt egy ugyanakkora területről (b).



4.5. ábra. Besugárzott HOPG felület STM felvétele ($U = 0,7$ V, $I = 0,3$ nA) (a), illetve kontakt üzemmódban készült AFM felvétele (b).

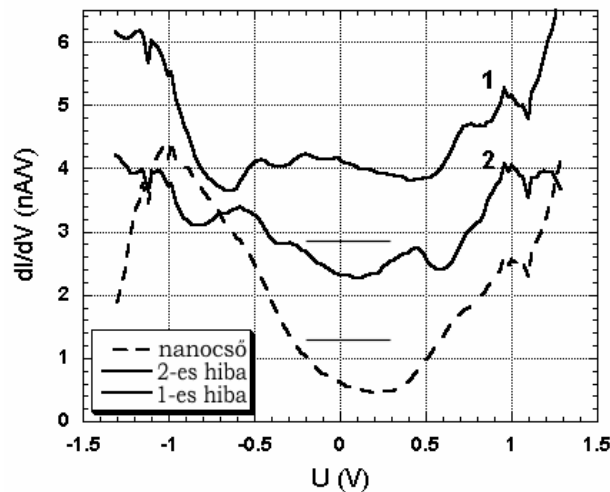
Az STM felvételen 100 – 105 hibahely számolható meg egy 10^4 nm^2 -es területen. Figyelembe véve, hogy a besugárzásnál használt dózis $D = 5 \times 10^{11} \text{ ion/cm}^2$, ami $50 \text{ ion} / 10^4 \text{ nm}^2$ -es dózissal felel meg, elmondható, hogy az STM felvételen kb. 2-szer annyi hiba van, mint ahány Ar^+ ion csapódott be erre a területre. Ez annak köszönhető, hogy az Ar^+ ionok által a grafitból kiszakított szénatomok további ütközéseket okoznak. Ezekben az ütközési kaszkádokban részt vehetnek olyan szénatomok is, amelyek ütközés után a felületre érnek, hibákat hozva ott létre. A TRIM programmal [123] végzett Monte Carlo típusú számítások azt mutatják, hogy a grafit 30 keV-os Ar^+ ionokkal való bombázása esetén a porlasztási hozam egységnyi, azaz minden grafitba hatoló ion esetén lesz egy olyan kiszakított szénatom, amely eléri a felületet, majd elhagyja azt (1000 ionra számolt átlag). A valóságban azonban a porlasztási hozam értéke egynél nagyobb lehet [124]. A felületet elhagyó szénatomok valószínűleg egyszeres vagy kétszeres vakanciákat hoznak létre a felületen, mivel energiájuk lényegesen kisebb az Ar^+ ionok kezdeti energiájánál. A 4.5a. ábrán tehát mind az ionok, mind a felületet elhagyó szénatomok által keltett hibák szerepelnek. A grafitba hatoló ionok azonban nem mindig hoznak létre vakanciákat a felületen. Ebben az esetben az ionok előbb az elektronokkal való kölcsönhatás során veszítenek energiájukból, és csak mélyebb rétegekben keltenek vakanciákat. Az elektronfelhőkkel való kölcsönhatás során az egyes szénatomok közti kötésszögek torzulhatnak, és sp^3 hibridállapotú szénatomok, valamint rétegek közti kötések alakulhatnak ki [91]. Az ilyen típusú hibák okozta lokális elektronszerkezeti változás szintén kimutatható STM-mel [125]. Nem zárható ki továbbá, hogy a besugárzás során keletkező szekundér elektronok is okozhatnak hasonló lokális elektronszerkezeti változásokat.

HOPG esetén a megfigyelt látszólagos kiemelkedéseket okozhatják más topológiai hibák is, mint például intersticiális szénatomok vagy néhány atomos klaszterek [126, 127]. Az intersticiális szénklaszterek kialakulása a grafit rétegei között azért feltételezhető, mert az intersticiális szénatomoknak szobahőmérsékleten nagy a

mobilitásuk a vakanciákhoz képest [128, 129]. Az ilyen klaszterek kialakulását szimulációkkal is kimutatták [130, 131]. A szimulációk azt is mutatják, hogy ha az intersticiális klaszterek a grafit legfelső (felületközeli) rétegei között alakulnak ki, akkor a legfelső grafitréteg deformálódik, és közvetlenül a klaszter felett valódi dombszerű kiemelkedést hoz létre a felületen (kihajlik) [130].

Összehasonlítva az STM felvételt a 4.5b. ábrán látható AFM felvétellel, világosan látszik, hogy az AFM felvételen csak 9 – 10 kiemelkedés utal egyértelműen hibahelyre. Ez a megfigyelés azt mutatja, hogy az STM felvételeken látható hibák nagy része (kb. 90 %-a) helyi elektronszerkezeti módosulások miatt jelenik meg, és csak kis része (kb. 10 %-a) tulajdonítható a felületből ténylegesen kiemelkedő klasztereknek, deformációknak.

A 4.4b. ábrán 1-gyel, illetve 2-vel jelölt hibahelyeken alagútspektroszkópiai méréseket (STS) is végeztem. A hibahelyeken mért állapotsűrűség (dI/dV) görbéket összehasonlítottam a hibahelyek mellett mért spektrumokkal. A dI/dV görbéket a 4.6. ábra mutatja.



4.6. ábra. A 4.4b. ábrán bemutatott egyfalú nanocsövön (szaggatott vonal), illetve az ott 1-el és 2-vel jelölt hibahelyeken mért dI/dV görbék (folytonos vonalak) [A3]. A spektrumok el vannak tolvva egymáshoz képest függőleges irányban a jobb szemléltetés végett.

A mérések azt mutatják, hogy a hibahelyeknek megfelelő görbéken kisebb csúcsok vannak jelen a $-0,5$ eV-től $+0,5$ eV-ig terjedő tartományban (folytonos vonalak). Ezek a csúcsok a hibák által indukált lokális állapotoknak feleltethetők meg. A hibák melletti részről kapott dI/dV görbe nem mutat ilyen többletcsúcsokat (szaggatott vonal). A hibahelyeken tehát megváltozik az elektronszerkezet: a lokális állapotsűrűség különbözik a hibátlan nanocsőrészekeken mért állapotsűrűségtől.

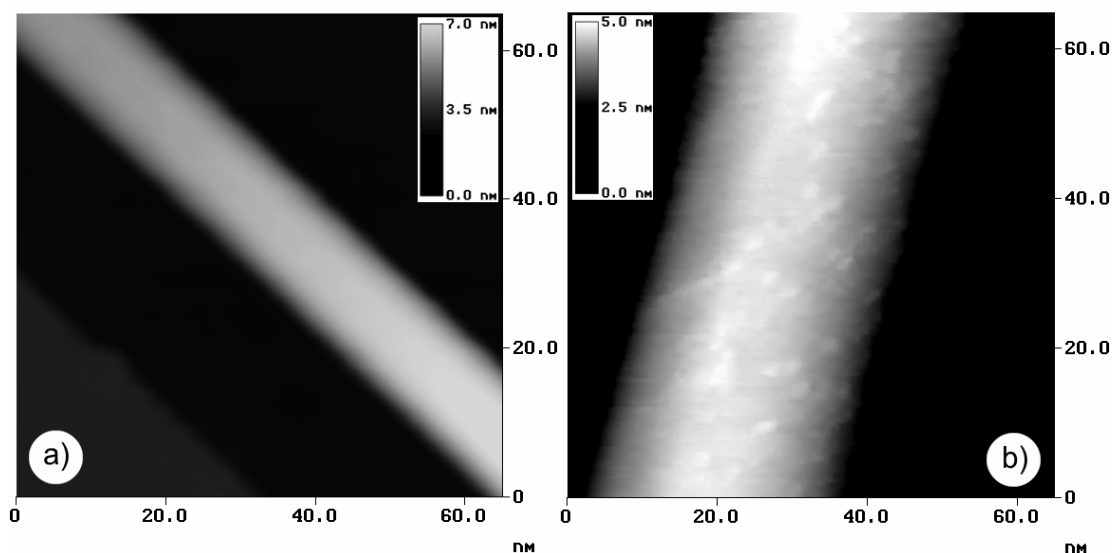
Összefoglalás:

Kis dózisú ($5 \cdot 10^{11}$ ion/cm²), 30 keV-os Ar⁺ ionokkal történő besugárzás esetén a becsapódó ionok által létrehozott ponthibákat mutattam ki egyfalú nanocsövek falában. Ezek a hibák néhány tizednanométeres látszólagos kiemelkedések formájában jelennek meg az STM felvételeken. STS mérésekkel megmutattam, hogy a hibahelyeken levő lokális állapotsűrűség különbözik a hibátlan nanocsőrészekeken mért állapotsűrűségtől [A3, A4, A6].

A grafit (HOPG) hordozón végzett STM és AFM mérésekkel kimutattam, hogy a besugárzás által keletkezett hibahelyeken megfigyelt látszólagos kiemelkedések nagy része (90 %-a) a lokális állapotsűrűség változása miatt jelenik meg, és csak kis része (10 %-a) tulajdonítható a HOPG felületből ténylegesen kiemelkedő klasztereknek, deformációknak (publikálandó eredmény).

4.2.2. Többfalú szén nanocsövek besugárzása

Ívkisüléssel előállított többfalú szén nanocsöveket sugároztunk be 30 keV-os Ar^+ ionokkal és $D = 5 \times 10^{11}$ ion/cm² dózissal (ugyanúgy, mint az egyfalú nanocsöveket). Pásztázó alagútmikroszkóppal vizsgáltam a besugárzás hatását, és ebben az esetben is meg tudtam figyelni a keletkezett hibákat a nanocsövek falában. A 4.7b. ábrán láthatók a hibahelyeken megjelenő látszólagos kiemelkedések ($U = 0,4$ V, $I = 0,4$ nA). Besugárzás nélküli nanocsövek esetén nem figyeltem meg hasonló hibahelyeket (lásd 4.7a. ábra).

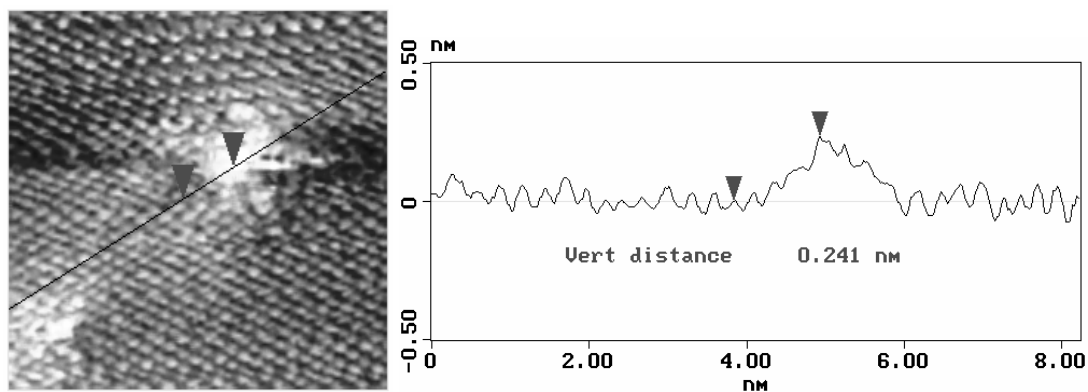


4.7. ábra. Besugárzás nélküli (a), illetve besugárzott (b) többfalú szén nanocső STM felvétele ($U = 0,4$ V, $I = 0,4$ nA) [A4]. A dombszerű, látszólagos kiemelkedések (világos pontok) ion-indukált hibahelyeknek felelnek meg.

Többfalú szén nanocsövek esetén az STM felvételeken látható világos foltok valódi kiemelkedéseket is jelenthetnek abban az esetben, ha – a grafithez hasonlóan – a külső falak között intersticiális szénklaszterek alakulnak ki [130]. Az intersticiális atomok által előidézett rétegdeformáció STM-mel mért látszólagos magassága összemérhető a vakanciák okozta látszólagos kiemelkedéssel [126]. Mivel a többfalú szén nanocsövek

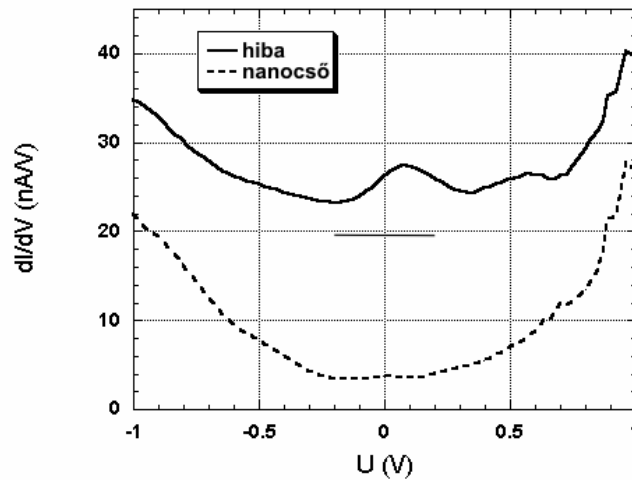
grafitos szerkezetűek, az előző alfejezetben a HOPG felületen mért hibahelyek eredetére (elektron- vagy térszerkezeti változás) kapott arány mérvadó lehet a többfalú szén nanocsöveken megfigyelt ponthibák esetén is.

Az egyik ilyen hibahelyet és annak közvetlen környezetét sikerült megfigyelnem atomi felbontásban is. A nanocső tetején készített atomi felbontású STM felvételt a 4.8. ábrán mutatom be ($U = 0,1 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$).



4.8. ábra. Atomi felbontású STM felvétel ($U = 0,1 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$) [A4, A7], amely egy besugárzás által indukált hibahelyet mutat. A vonalmetszetről leolvasható a hibahely okozta látszólagos kiemelkedés mértéke (kb. $0,24 \text{ nm}$).

Maga a hiba nem látható atomi felbontásban. A hiba helyén történő lokális állapotsűrűségváltozás esetünkben egy kb. $0,24 \text{ nm}$ -es látszólagos kiemelkedést okoz az STM felvételen. A 4.8. ábrán látható hiba típusa nem határozható meg egyértelműen, de szimulációval kimutatták, hogy a különböző típusú hibák más-más alakú világos kontrasztokat okozhatnak az STM felvételeken [103]. Összehasonlítva ezekkel a szimulációs képekkel, a 4.8. ábrán bemutatott hiba alakja leginkább egy vakancia szimulált STM felvételéhez hasonlít (lásd pl. a 2.18. ábra). A hiba alakját azonban befolyásolhatja a környezetből adszorbeált atom vagy molekula is.



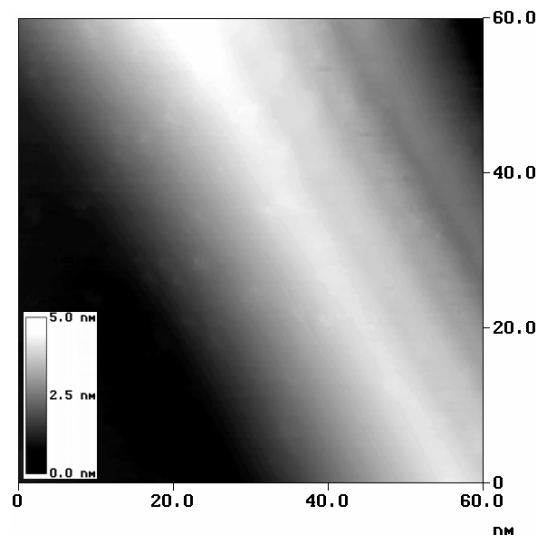
4.9. ábra. A 4.8. ábrán látható hibahelyen, illetve a hibahely mellett a nanocsövön mért állapotssűrűség görbék [A4, A6]. A hibahelyen extra állapot jelenik meg 0,1 eV-tal a Fermi nível felett.

A hibahelyen I-V karakterisztikát mértem, és az ebből származtatott dI/dV görbén szépen látszik (4.9. ábra), hogyan változik meg a lokális állapotssűrűség: ebben az esetben 0,1 eV-tal a Fermi nível felett jelenik meg egy extra állapot (csúcs). Hasonló többlet állapot jelenik meg a szén nanocső vakanciára Krasheninnikov által számított állapotssűrűség-görbén is [96]. A 4.7. ábrán bemutatott nanocső más hibahelyein végzett STS mérések szintén azt mutatják, hogy a Fermi energia körül extra állapotok vannak jelen.

Ismeretes, és a félvezető-technológiában is fontos szerepet játszó jelenség, hogy a szilárdtestben keltett hibák hőkezelés hatására eltűnnek vagy átalakulnak egy energetikailag kedvezőbb állapotba. Ezt a jelenséget akartuk megvizsgálni szén nanocsövek esetén, vagyis hogy a besugárzás során keletkezett hibák hogy viselkednek hőkezelés hatására. Egyes kísérletek szerint a nanocsövek falában besugárzás által megjelenő ponthibák már 300 °C felett elkezdnek kihőkezelődni [91, 95].

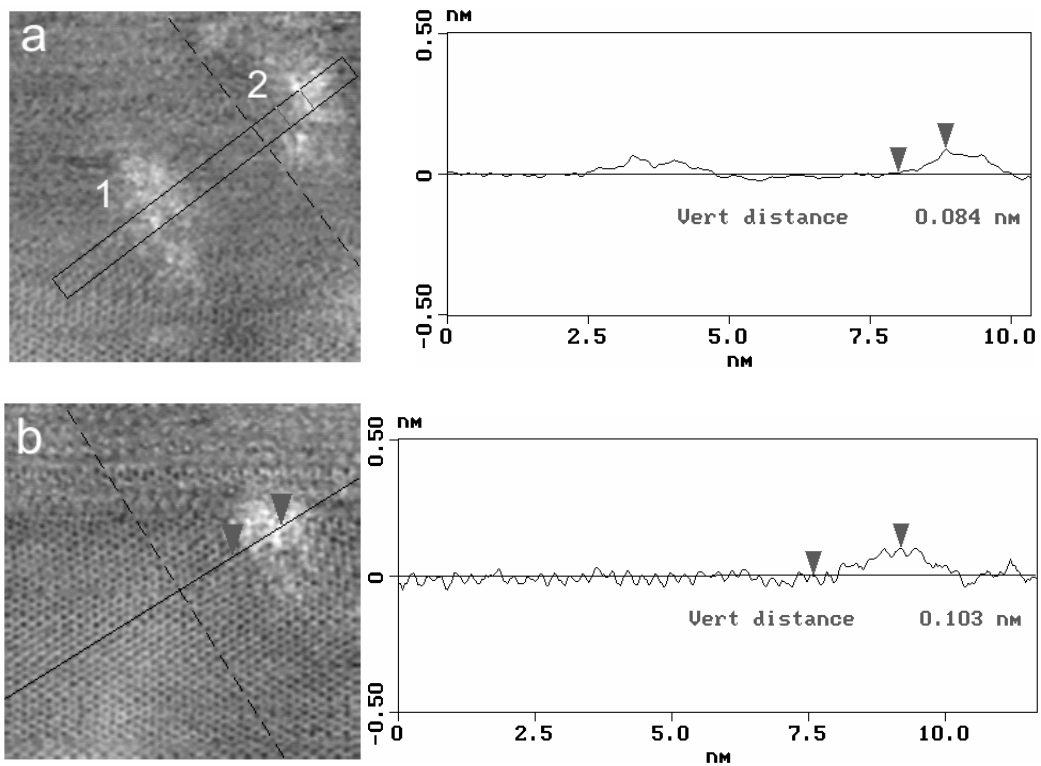
Az általunk besugárzott többfalú nanocsöveket felmelegítettük 450°C-ra, és ezen a hőmérsékleten tartottuk 90 percig. A hőkezelést zárt nitrogéngázos térben, 5000 mbar nyomás alatt végeztük. Hőkezelés után a nanocsöveket újra megvizsgáltam pásztázó

alagútmikroszkóppal. A 4.10. ábra egy többfalú nanocsövet ábrázol, hőkezelés után ($U = 0,4 \text{ V}$, $I = 0,4 \text{ nA}$). Látható, hogy – ugyanolyan pásztázási paraméterek mellett – a hibahelyek itt kevésbé szembetűnőek, mint hőkezelés előtt (4.7. ábra), alig vehetők észre az STM felvételen.

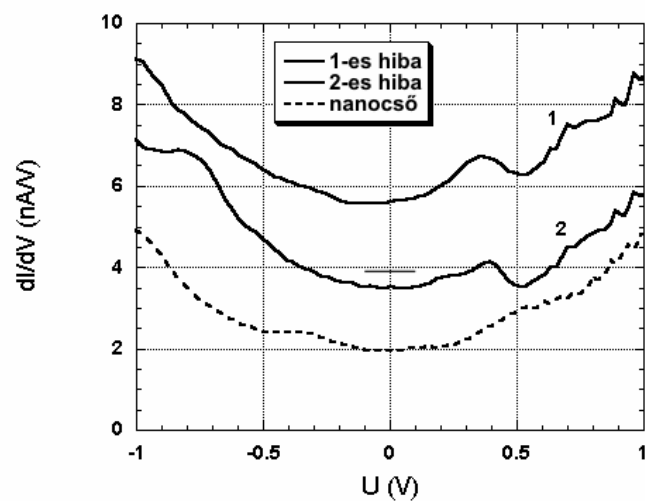


4.10. ábra. Ar^+ ionokkal besugárzott szén nanocsövek STM felvétele hőkezelés után ($U = 0,4 \text{ V}$, $I = 0,4 \text{ nA}$) [A4]. A besugárzás során keletkezett hibák halványabban látszanak.

Kisebb, $10 \times 10 \text{ nm}^2$ -es területeket pásztázva, a hibahelyeket már jobban meg lehetett figyelni, és megmértem itt is a látszólagos kiemelkedések mértékét a hibahelyeken. A 4.11. ábrán bemutatok néhány, a nanocső tetején megfigyelt hibahelyet ($U = 0,4 \text{ V}$, $I = 0,4 \text{ nA}$). Rögtön láthatjuk a vonalmetszetekről, hogy ezek a látszólagos kiemelkedések kisebbek ($\sim 0,1 \text{ nm}$) a nem hőkezelt nanocsöveken mért látszólagos kiemelkedéseknél. A 4.11a. ábrán 1-gyel és 2-vel jelölt hibahelyen alagútspektroszkópiát végeztem, a megfelelő spektrumokat a 4.12. ábra szemlélteti.



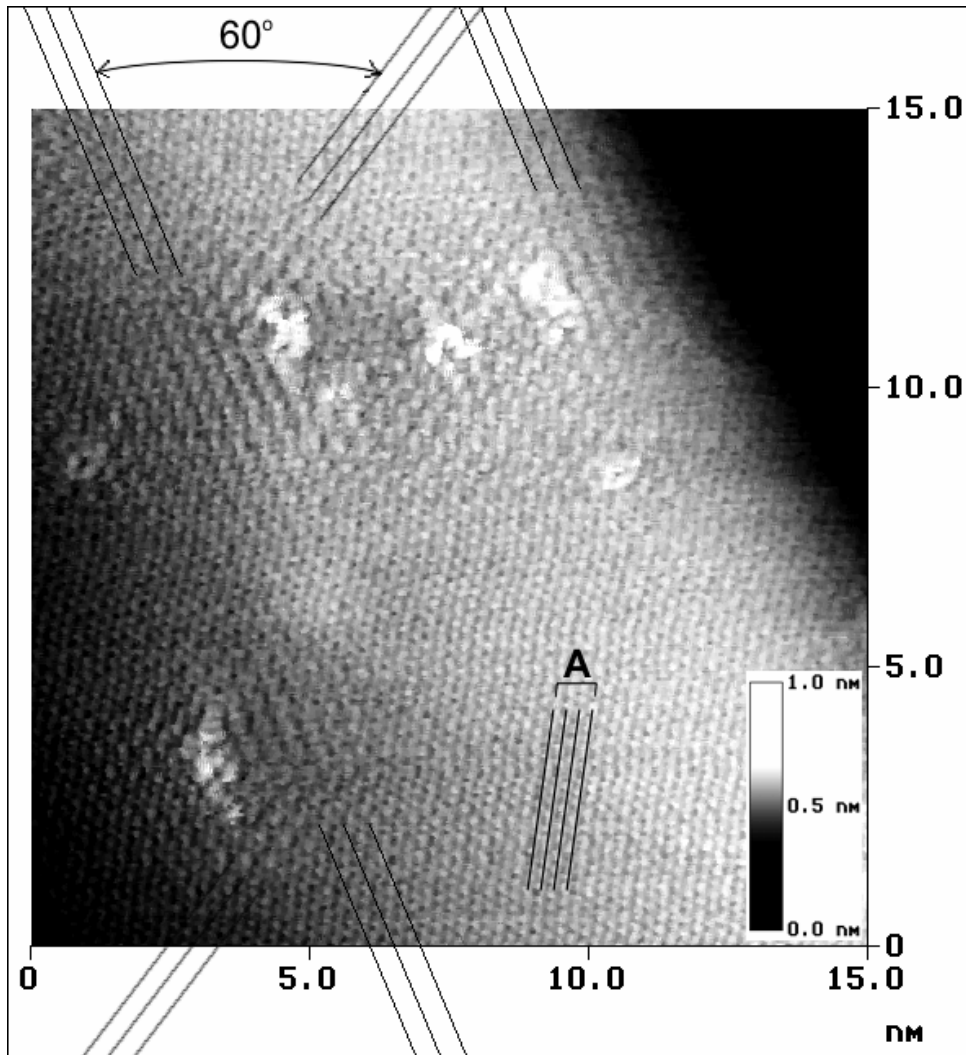
4.11. ábra. Hőkezelés után, nanocső tetején megfigyelt hibahelyek STM képe ($U = 0,4 \text{ V}$, $I = 0,4 \text{ nA}$) [A4, A7]. A hibáknál mért látszólagos kiemelkedések $0,1 \text{ nm}$ körüliek (jóval kisebbek, mint hőkezelés előtt). Az (a) ábrán 1-gyel és 2-vel jelölt hibahelyeken alagútspektroszkópiát végeztem, melynek eredményét a 4.12. ábra szemlélteti.



4.12. ábra. A 4.11a. ábrán 1-el és 2-vel jelölt hibahelyeken, illetve egy hibamentes nanocsőrészen mért lokális állapotsűrűség görbék [A4, A6]. A hibahelyeken extra állapotok jelennek meg $0,35 \text{ eV}$ -tal a Fermi-nívó felett. A spektrumok függőleges irányban el vannak tolva egymáshoz képest a jobb megkülönböztetés érdekében.

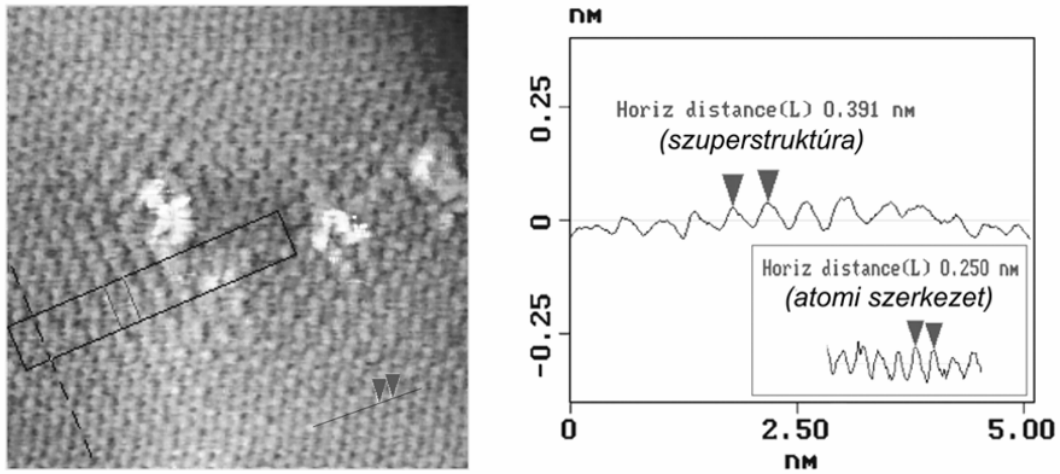
A spektrumokon itt is látszik, hogy a lokális állapotsűrűség más a hibahelyeken, mint a hibamentes nanocsőrészen (szaggatott vonal). Összehasonlítva a hőkezelés előtti állapotban mért görbékkel a különbség az, hogy az itt megjelenő extra állapotok (ezen állapotoknak megfelelő csúcsok) 0,35 eV körül vannak a Fermi nível felett. A spektrumok tehát azt mutatják, hogy hőkezelés után a hibák miatt megjelenő állapotok távolabb vannak a Fermi energiától, ami arra utal, hogy a hibák természete megváltozott. Ilyen állapotok például úgy jöhettek létre, hogy a vakancia típusú hibák nem-hatszöges széngyűrűkké alakultak át a hőkezelés során (lásd pl. a 2.21. ábrát). Az ilyen fajta átalakulásokat molekuladinamikai szimulációk jósolják [103]. Egy másik lehetőség az, hogy a hőkezelés során nitrogén adszorbálódott a hibahelyekre [132, 133] (nitrogéngázos környezetben történt a hőkezelés, nyomás alatt).

A 4.13. ábrán atomi felbontásban láthatunk néhány nanocső hibát egymástól pár nanométeres távolságban ($U = 0,4 \text{ V}$, $I = 0,8 \text{ nA}$). A hibahelyeket jelző látszólagos kiemelkedések közvetlen szomszédságában megfigyelhetők a lokális állapotsűrűségnek olyan oszcillációi, melyek periódusa kb. 0,39 nm (4.14. ábra). Ez a periódus nagyobb az atomi szerkezet által meghatározott periódusnál (kb. 0,25 nm). Ilyen „ $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R$ ”-nek nevezett szuperstruktúrákat megfigyeltek már korábban grafit (HOPG) felületen [126, 134] ($R = 0,246 \text{ nm}$, a HOPG B-típusú szénatomjai közötti távolság), és keletkezésüket feltételezték szén nanocsövek esetén is [96, 101]. Tudomásunk szerint az irodalomban még nem számoltak be ilyen, besugárzás által keltett szén nanocső hibák környezetében megfigyelt szuperstruktúrákról. Ezek a struktúrák hasonlítanak a fémbeli ponthibák környezetében megfigyelt Friedel oszcillációkhoz, megjelenésük a hibahelyekre érkező, illetve az azokon szóródott elektronhullámok interferenciájával magyarázható [135, 136, 137]. Az interferencia eredményeképpen az állapotsűrűség átrendeződik a hiba közvetlen környezetében.



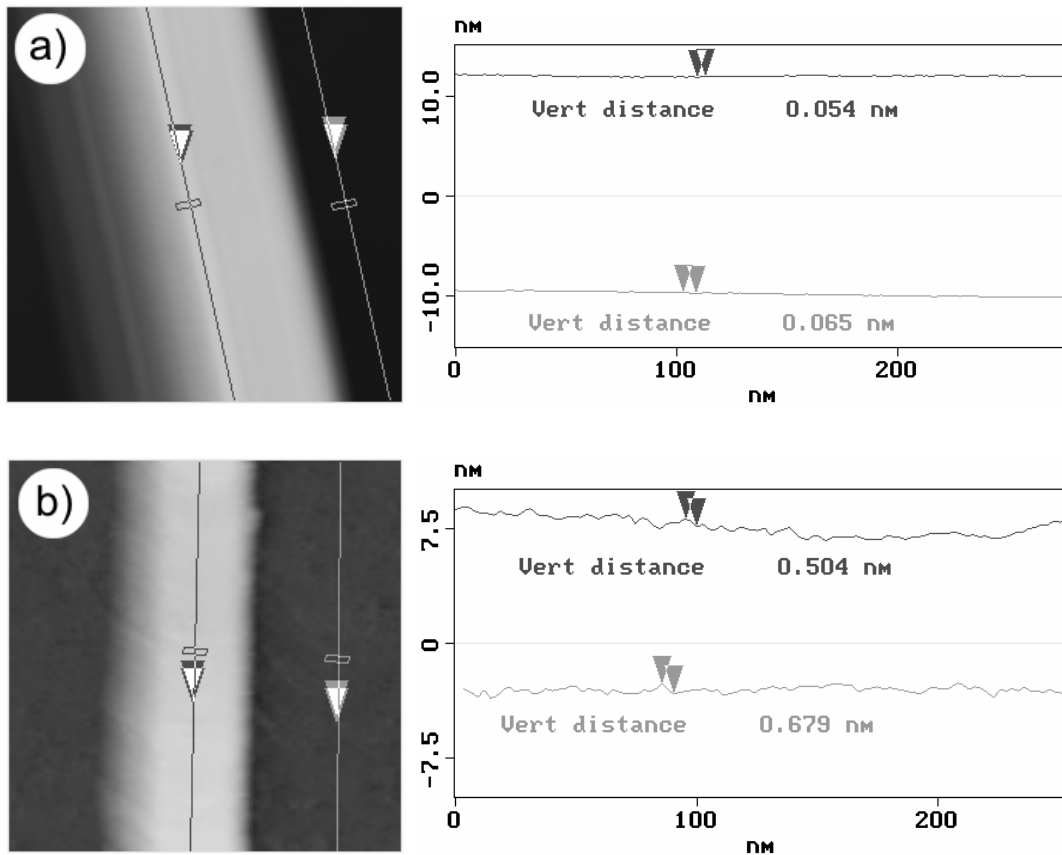
4.13. ábra. Többfalú szén nanocsövön levő hibák atomi felbontású STM felvétele ($U = 0,4 \text{ V}$, $I = 0,8 \text{ nA}$) [A4, A5]. A hibák közvetlen környezetében interferenciavonalak, ún. „ $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R$ ” szuperstruktúrák figyelhetők meg. A berajzolt segédvonalak az interferenciacsíkokra, illetve az atomi periodicitásra (A-val jelölt vonalcsoport) kívánják felhívni a figyelmet.

A 4.14. ábrán megfigyelhető, hogy az interferenciacsíkok amplitúdója fokozatosan csökken, ahogy távolodunk a hibától, és 3 nm-en belül teljesen eltűnik. A mérésekből az is látszik, hogy adott kiralitású nanocső esetén, az egyes hibahelyeknél megfigyelt szuperstruktúrák ugyanolyan orientációjúak. Az interferenciaminták által bezárt 60° -os szögek pedig az elektronhullámok Fermi energiánál megengedett terjedési irányainak köszönhetőek [138].



4.14. ábra. Az ábra egy kinagyított részlet a 4.13. ábrából. A vonalmetszet szerint az interferenciavonalak periódusa kb. 0,39 nm, amplitúdójuk fokozatosan csökken a hibától való távolság növekedésével [A4, A5].

A többfalú nanocsöveket 800 eV-os energiájú Ar^+ ionokkal is besugároztuk nagyobb, $D = 10^{15}$ ion/cm²-es dózissal (Veeco ionmaró berendezésben). A nagy iondózis hatására úgy a szén nanocsövek felülete, mint a hordozó (HOPG) felülete egyenetlenné, érdekessé vált. Ezt szemlélteti a 4.15. ábra ($U = 0,7$ V, $I = 0,2$ nA). A vonalmetszeteken látható, hogy besugárzás után 0,5 – 0,6 nm-es felületi egyenetlenségek is mérhetők (4.15b. ábra), míg a besugárzás előtti nanocső és HOPG felületeken ennél egy nagyságrenddel kisebb egyenetlenségek vannak (4.15a. ábra), azaz a besugárzott felületekhez képest ezek a felületek simának mondhatók.

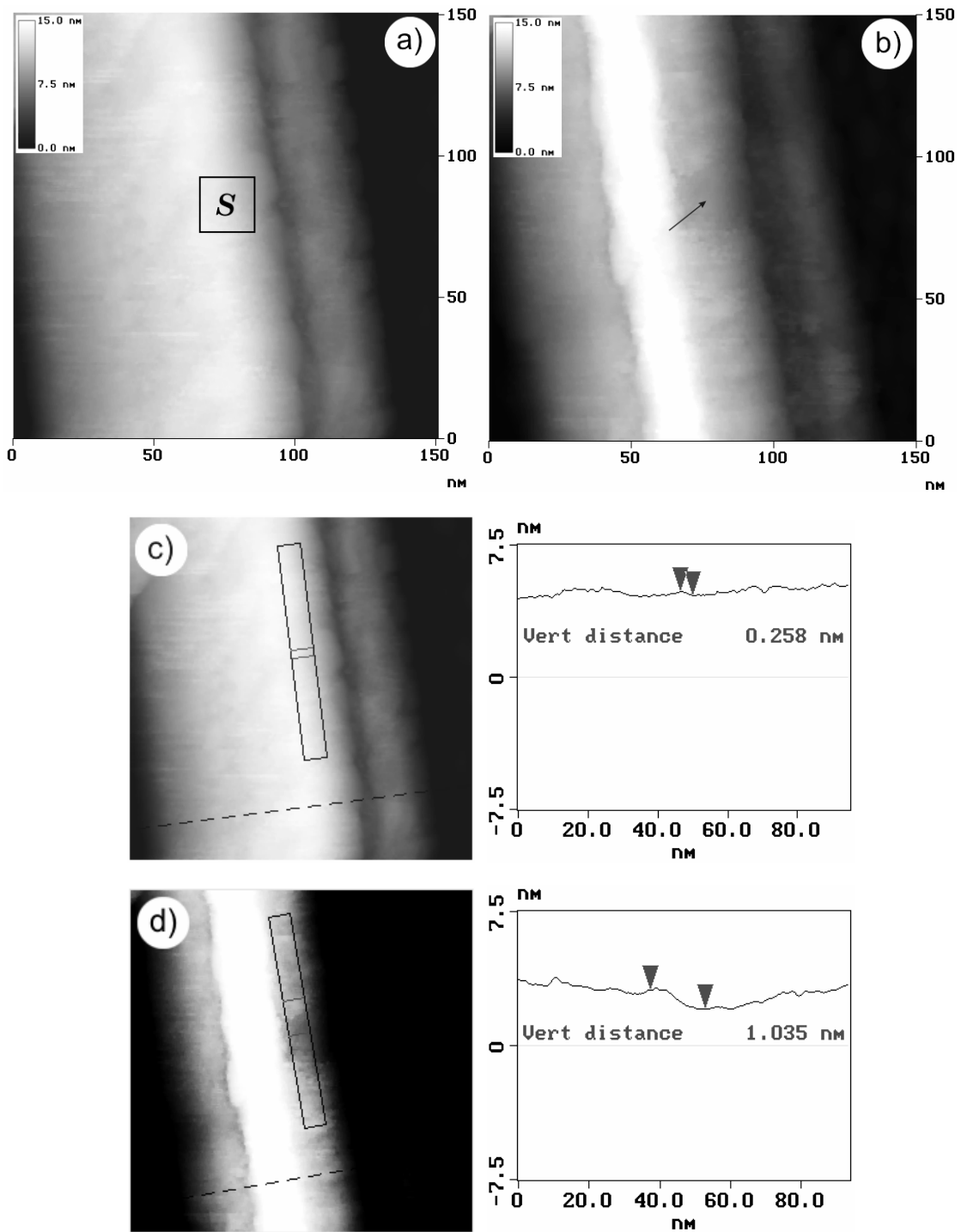


4.15. ábra. Többfalú szén nanocsövek STM felvételei nagy dózisu Ar^+ besugárzás előtt (a), illetve után (b). A vonalmetszeteken látható, hogy besugárzás után a nanocsövek és a hordozó felülete egyenetlen, érdes. Mindkét felvétel $U = 0,7 \text{ V}$ és $I = 0,2 \text{ nA}$ paraméterekkel készült.

Korábbi kísérletek azt mutatták, hogy már 100 eV -os Ar^+ besugárzás után is meg lehet figyelni az atomi méretű hibahelyeket, illetve a nekik megfelelő látszólagos kiemelkedéseket [126]. A nanocsövek besugárzására végzett szimulációk is azt mutatták, hogy már ilyen kis energián is vakanciák keletkeznek a nanocsövek falában [96]. Mindezt figyelembe véve feltételezzük, hogy az általunk alkalmazott 800 eV -os Ar^+ besugárzás is vakanciákat hozott létre a nanocsövekben. A nagy (10^{15} ion/cm^2) iondózis hatására azonban sok vakancia keletkezhetett, ezért lehetetlen azok egyenkénti megkülönböztetése. A nanocsövek érdes felületét így sok egyedi látszólagos kiemelkedés (hiba) eredőjéből kapott felületként értelmezem.

Az STM-mel mért érdes felület kialakulását befolyásolják a szomszédos nanocső falak között létrejövő kötések is (lásd 2.17. ábra), melyeket a besugárzó ionok, illetve a grafit hordozóból visszaszóródott szénatomok hozhatnak létre. Egy ilyen nanocső felett pásztázva, az STM túból a nanocsőbe alagutazó elektronok több útvonalon keresztül juthatnak a hordozóba, melyek közül a legvalószínűbb útvonal a legkisebb ellenállású lesz. Így előfordulhat, hogy az elektronok a falak között kialakult kötésekön keresztül tesznek meg adott útszakaszt, főleg ha a legkülső fal mentén való haladásukat több vakancia jelenléte akadályozza. Ezért ahhoz, hogy az alagútáram minden pontban állandó értéken maradjon (állandó áramú leképezés), az STM tű z irányú mozgást is végezni fog, és a z értéke függeni fog az elektronok aktuális útvonalától.

Egy besugárzott többfalú szén nanocső STM felvételét láthatjuk a 4.16a. ábrán, $150 \times 150 \text{ nm}^2$ -es ablakban ($U = 0,5 \text{ V}$, $I = 0,4 \text{ nA}$). A nanocső kétszer jelenik meg az ábrán (szellemképes), ami arra utal, hogy a pásztázásnál használt tűnek két hegye volt. Az S -sel jelölt területen ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) megpróbáltam atomi felbontásban vizsgálni a nanocsövet. Az alagutazási paramétereket megváltoztattam az atomi felbontású leképezésnél általában használt értékekre: $U = 0,1 \text{ V}$ és $I = 1 \text{ nA}$. Ezekkel a paraméterekkel az STM tű kissé közelebb került a nanocsőhöz, mivel a visszacsatoló rendszernek nagyobb alagútáramot kellett állandónak tartania kisebb előfeszítés mellett. A várakozásnak megfelelően a nagy számú hiba miatt az atomi felbontást nem lehetett elérni többszöri újrapásztázással sem (a pásztázási sebességet $1 - 10 \text{ Hz}$ között változtattam). Ezen próbálkozás után újra megnöveltem a pásztázási ablakot $150 \times 150 \text{ nm}^2$ -re, és újabb felvételt rögzítettem a nanocsőről (a paramétereket visszaállítottam $U = 0,5 \text{ V}$ -ra és $I = 0,4 \text{ nA}$ -re). A felvételt a 4.16b. ábrán láthatjuk. Megfigyelhető, hogy az S terület sötétebb kontrasztban jelenik meg, mint az alatta vagy felette levő területek (a fekete nyíl az S terület középpontjába mutat). Ugyanez az STM felvétel szerepel a 4.16d. ábrán is, ahol úgy állítottam be a kontrasztviszonyokat, hogy az eltérés jól látható legyen.

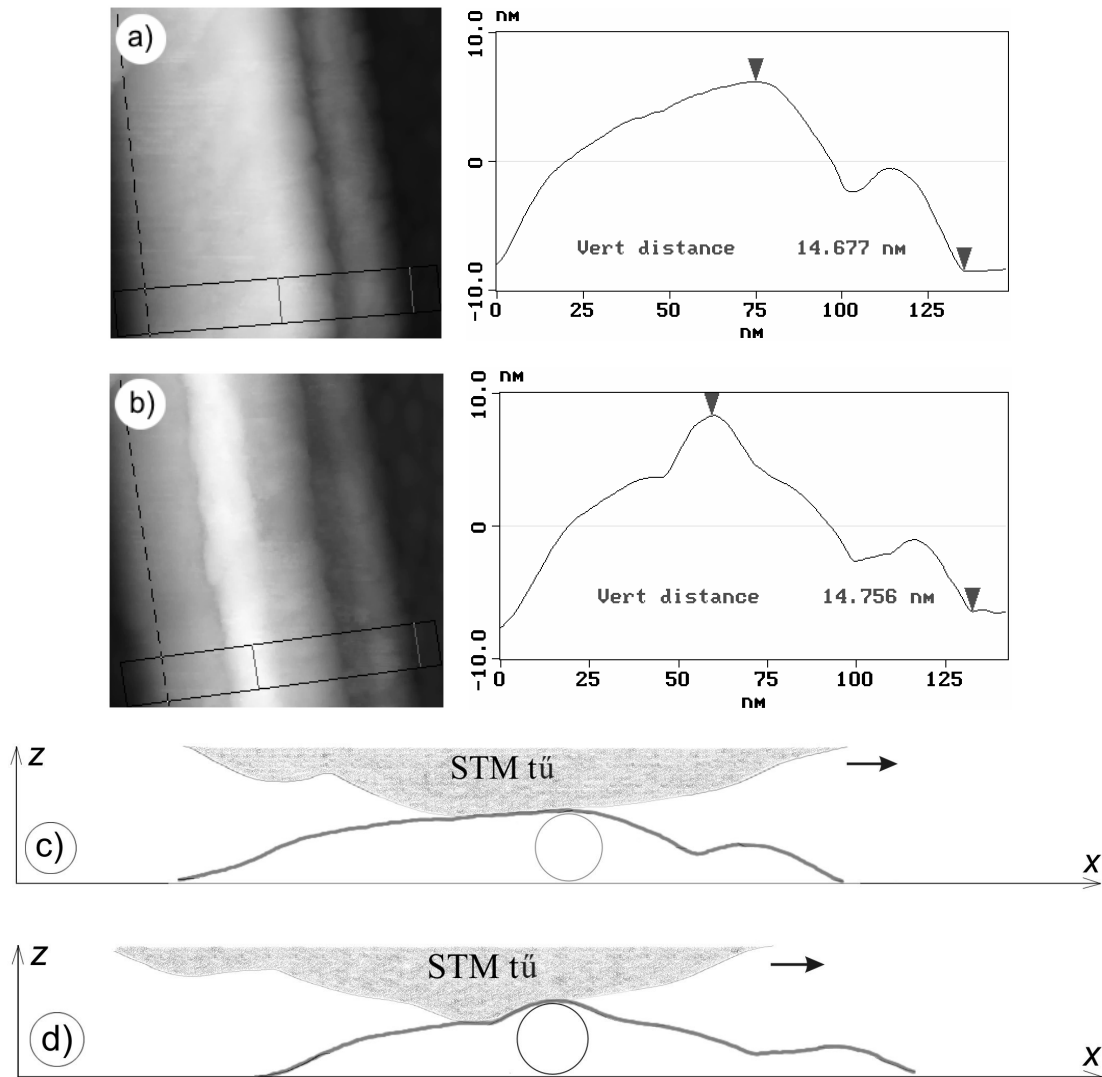


4.16. ábra. 10^{15} ion/cm² dózissal besugárzott többfalú szén nanocső STM felvétele ($U = 0,5$ V, $I = 0,4$ nA) (a) [D37]. Az *S*-sel jelölt területen többszöri gyors pásztázás történt $U = 0,1$ V és $I = 1$ nA paraméterekkel. A (b) ábrán látható ($U = 0,5$ V, $I = 0,4$ nA), hogy a pásztázás után az *S* terület sötétebb kontrasztban jelenik meg (fekete nyíl), mint (a)-ban. A fehér csík megjelenése (b) azt mutatja, hogy a tű hegye megváltozott. A (c) ábrán az STM felvétel ugyanaz, mint az (a) ábrán, a (d) ábrán levő felvétel pedig ugyanaz, mint a (b) ábrán, nagyobb kontraszttal ábrázolva. A vonalmetszetek szerint az *S* területen az STM tű 0,8 – 1 nm-es „gödröt” hozott létre.

A 4.16c. ábrán látható vonalmetszet szerint az *S* területen 0,2 – 0,3 nm-es egyenetlenségek mérhetők a besugárzásnak köszönhetően (az itt látható STM felvétel megegyezik a 4.16a. ábrán levő felvétellel). A 4.16d. ábrán levő vonalmetszeten viszont már azt látjuk, hogy az *S* területen 0,8 – 1 nm-es „gödör” jött létre. Ez azt jelenti, hogy az atomi felbontású leképezés megkísérlése során – valószínűleg a nagyobb sebességű pásztázások alatt – az STM tű ütközött a felülettel, és szénatomokat távolított el a külső nanocső falakból (ezért jelenik meg sötétebb kontrasztban ez a terület). A nanocső falai közötti távolság nagyjából megegyezik a grafitrétegek közötti távolsággal (~ 0,34 nm), így a keletkezett „gödör” azt mutatja, hogy a tű két-három atomi rétegnyi vastagságból távolított el atomokat. Besugározatlan nanocsövek pásztázása során nem tapasztaltam ilyen jellegű módosulást, ezért a fenti megfigyelések arra utalnak, hogy a nagy dózisú Ar^+ besugárzás jelentősen roncsolta a külső falak grafitos szerkezetét. Nem besugározott szén nanocsövek STM leképezése esetén is előfordulhat, hogy az STM tű ütközik a nanocsővel. Ilyenkor azonban a tű nem távolít el szénatomokat, hanem rugalmasan deformálja (behorpasztja) a nanocső felületét [139, 140], ami befolyásolhatja a felvétel minőségét, de nem akadályozza meg az atomi felbontás elérését [139].

A 4.16b. ábrán megfigyelhetjük azt is, hogy az STM felvételen megjelenik egy világos csík, ami nem szerepel a 4.16a. ábrán. Ez azt mutatja, hogy a tű különböző módon képezte le a nanocsövet a két esetben. Az eltérő leképezés jól látható a 4.17a. és 4.17b. ábrákon bemutatott vonalmetszeteken is (itt az STM felvételek ugyanazok, mint a 4.16a. és 4.16b. ábrákon). A vonalmetszetek alapján a leképezett nanocső látszólagos magassága kb. 14,7 nm, vízszintes kiszélesedése pedig 135 – 140 nm, ami kb. 9,3-szor nagyobb a látszólagos magasságnál. A nagy kiszélesedés azt mutatja, hogy az alkalmazott STM tű görbületi sugara jóval nagyobb a nanocső görbületi sugaránál, és így a nanocső képezte le a tű hegyét (lásd a 3.2.1.1. fejezet). Ilyen esetben a tűhegy alakjának kétdimenziós vetületét becslésszerűen úgy rekonstruálhatjuk, hogy a vonalmetszeteket

180°-kal elforgatjuk a ZX síkban, ahol X a pásztázás iránya (vízszintes a vonalmetszeteken), Z pedig az erre merőleges függőleges tengely.



4.17. ábra. Az a) és b) ábrákon látható STM felvételek ugyanazok, mint a 4.16a. és 4.16b. ábrán szereplő felvételek. A vonalmetszetek szerint a nanocső látszólagos magassága 14,6 illetve 14,7 nm. A c) és d) ábrákon az STM tűhegyeket rekonstruáltuk úgy, hogy az a) illetve b) ábrák vonalmetszeteit 180°-kal elforgattuk a ZX síkban, illetve a vízszintes és a függőleges méreteket ugyanolyan skálán ábráztuk. Az így kapott tűkkel modellezve a nanocső leképezését, az a) és b) ábrákon levő vonalmetszeteket kapjuk vissza (vastagabb vonalú görbék).

A 4.17c. és 4.17d. ábrákon rekonstruált STM tűhegyeket láthatunk. Ezeket úgy kaptuk, hogy a 4.17a. illetve a 4.17b. ábrákon látható vonalmetszeteket elforgattuk, illetve a

vízszintes és a függőleges méreteket ugyanolyan skálán ábrázoltuk (a 4.17a. és 4.17b. ábrákon levő vonalmetszetek vízszintes és függőleges skálája különböző). Megjegyezzük, hogy a 4.16b. ábrán megjelenő világos csík a 4.17d. ábrán látható STM tű csúcsának felel meg. Az így kapott tűheggyekkel modellezzük a nanocső leképezését: a tűket úgy mozgatjuk a nanocső felett, hogy közben súrolják a nanocső felületét (geometriai leképezés [118]). A modellben használt nanocső (a 4.17c. és 4.17d. ábrákon látható kör) átmérője megegyezik a kísérleti látszólagos magasságértékkel (kb. 14,7 nm). E geometriai leképezés során kapott burkológörbék alakja ugyanolyan, mint az STM tűhegyek rekonstrukciójánál használt vonalmetszeteké (lásd a vastagabb vonalakkal jelölt görbék a 4.17c. illetve a 4.17d. ábrákon). Ez azt mutatja, hogy a 4.16b. ábrán megjelenő világos csík könnyen magyarázható pusztán annak feltételezésével, hogy a 4.16b. ábra esetén más volt a tű alakja, mint a 4.16a. ábra esetén.

A fentiek alapján megállapítható tehát, hogy mind a nanocső, mind a leképezést végző tű módosulást szenvedett a kölcsönhatás során. Az STM tű módosulása egyrészt a tűhegyet alkotó atomok újrendeződésével magyarázható, másrészt azzal, hogy a nanocső külső rétegeiből eltávolított anyag a tű csúcsára tapadhatott.

Összefoglalás:

Atomi felbontású STM felvételeket készítettem ponthibákat tartalmazó többfalú szén nanocsövekről. A hibahelyeken levő látszólagos kiemelkedések mellett ún. „ $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R$ ” szuperstruktúrákat figyeltem meg a hibák közvetlen szomszédságában. Ezek a struktúrák az elektronhullámok interferenciája miatt alakulnak ki, ami átrendezi a hiba körüli állapotsűrűséget. Kimutattam, hogy adott kiralitású szén nanocső esetén az egyes hibahelyeknél megfigyelt szuperstruktúrák ugyanolyan orientációjúak [A4, A5, A6, A7].

Besugárzott többfalú szén nanocsövek 450 °C-os hőkezelése után a hibahelyek részleges kihőkezelődését figyeltem meg STM-mel. Hőkezelés után a hibahelyeken mért állapotsűrűség görbéken extra állapotokat figyeltem meg 0,35 eV-tal a Fermi energia felett, míg hőkezelés előtt 0,1 eV körül voltak hasonló állapotok. Ezt azzal magyaráztam, hogy a hibák jellege megváltozott a hőkezelés során [A4, A5, A6].

Kimutattam, hogy nagy dózisu (10^{15} ion/cm²), 800 eV-os Ar⁺ besugárzás hatására a többfalú szén nanocsövek STM-mel mért felülete egyenetlenné, érdekessé válik. A nanocsövek érdekes felületét az Ar⁺ ionok által a nanocsövek falában keltett nagy mennyiségű ponthibának (vakanciák, intersticiális atomok, stb.), valamint a szomszédos nanocső falak között kialakult kötéseknél tulajdonítottam (ez utóbbiak alternatív alagutazási útvonalakat biztosítanak az elektronok számára) [A3].

Nagy dózisu (10^{15} ion/cm²), 800 eV-os Ar⁺ besugárzás után az STM tű gyors (1 – 10 Hz) pásztázásával (és az alagutazási paraméterek változtatásával) szénatomokat távolítottam el a többfalú nanocsövek külső falaiból. Vonalmetszetek alapján megállapítottam, hogy a tű két-három atomi rétegnyi vastagságból távolított el atomokat. Mivel a besugározatlan nanocsövek esetén nem tapasztaltam ilyen jellegű módosulást, a megfigyelésekből arra következtettem, hogy a nagy dózisu Ar⁺ besugárzás jelentősen roncsolta a külső falak grafitos szerkezetét. Megállapítottam, hogy az STM vizsgálatoknál alkalmazott tű szintén módosulást szenvedett a nanocsővel való kölcsönhatás során [D37].

5. TÉZISEK

1) CVD-vel előállított szén nanocső mintákban megmértem a kobalt katalizátor eltávolításának mértékét az egyes tisztítási lépések során (RBS, PIXE, és XRF módszerekkel), és meghatároztam a maradék kobalt mennyiségét az adott teljes tisztítási eljárásra. Ez 1 tömeg %-nak adódott, ami két és félszeres csökkenést jelent a tisztítatlan mintához képest. TEM felvételek alapján kimutattam, hogy a maradék kobalt a nanocsövek és más grafitszerű szerkezetek belsejében marad a mintában. STM mérésekkel kimutattam, hogy az alkalmazott többlépcsős tisztítási eljárás roncsolja a nanocsövek felületét, azokon nanométeres nagyságrendű krátereket hoz létre [A1, A2].

2) Kis dózisu ($5 \cdot 10^{11}$ ion/cm²), 30 keV-os Ar⁺ ionokkal történő besugárzás esetén a becsapódó ionok által létrehozott ponthibákat mutattam ki egyfalú nanocsövek falában. Ezek a hibák néhány tizednanométeres látszólagos kiemelkedések formájában jelennek meg az STM felvételeken. STS mérésekkel megmutattam, hogy a hibahelyeken levő lokális állapotsűrűség különbözik a hibátlan nanocsőrészekén mért állapotsűrűségtől [A3, A4, A6].

A grafit (HOPG) hordozón végzett STM és AFM mérésekkel kimutattam, hogy a besugárzás által keletkezett hibahelyeken megfigyelt látszólagos kiemelkedések nagy része (90 %-a) a lokális állapotsűrűség változása miatt jelenik meg, és csak kis része (10 %-a) tulajdonítható a HOPG felületből ténylegesen kiemelkedő klasztereknek, deformációknak (publikálandó eredmény).

3) Besugárzott többfalú szén nanocsövek 450 °C-os hőkezelése után a hibahelyek részleges kihőkezelődését figyeltem meg STM-mel. Hőkezelés után a hibahelyeken mért állapotsűrűség görbéken többletállapotokat figyeltem meg 0,35 eV-tal a Fermi

energia felett, míg hőkezelés előtt 0,1 eV körül voltak hasonló állapotok. Ezt azzal magyaráztam, hogy a hibák jellege megváltozott a hőkezelés során [A4, A5, A6].

- 4) Atomi felbontású STM felvételeket készítettem ponthibákat tartalmazó többfalú szén nanocsövekről. A hibahelyeken levő látszólagos kiemelkedések mellett ún. „ $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R$ ” szuperstruktúrákat figyeltem meg a hibák közvetlen szomszédságában. Ezek a struktúrák az elektronhullámok interferenciája miatt alakulnak ki, ami átrendezi a hiba körüli állapotsűrűséget. Kimutattam, hogy adott kiralitású szén nanocső esetén az egyes hibahelyeknél megfigyelt szuperstruktúrák ugyanolyan orientációjúak [A4, A5, A6, A7].
- 5) Kimutattam, hogy nagy dózisu (10^{15} ion/cm²), 800 eV-os Ar⁺ besugárzás hatására a többfalú szén nanocsövek STM-mel mért felülete egyenetlenné, érdekessé válik. A nanocsövek érdes felületét az Ar⁺ ionok által a nanocsövek falában keltett nagy mennyiségű ponthibának (vakanciák, intersticiális atomok, stb.), valamint a szomszédos nanocső falak között kialakult kötéseknél tulajdonítottam (ez utóbbiak alternatív alagutazási útvonalakat biztosítanak az elektronok számára) [A3].
- 6) Nagy dózisu (10^{15} ion/cm²), 800 eV-os Ar⁺ besugárzás után az STM tú gyors (1 – 10 Hz) pásztázásával (és az alagutazási paraméterek változtatásával) szénatomokat távolítottam el a többfalú nanocsövek külső falaiból. Vonalmetszetek alapján megállapítottam, hogy a tú két-három atomi rétegnyi vastagságból távolított el atomokat. Mivel a besugározatlan nanocsövek esetén nem tapasztaltam ilyen jellegű módosulást, a megfigyelésekből arra következtettem, hogy a nagy dózisu Ar⁺ besugárzás jelentősen roncította a külső falak grafitos szerkezetét. Megállapítottam, hogy az STM vizsgálatoknál alkalmazott tú szintén módosulást szenvedett a nanocsővel való kölcsönhatás során [D37].

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetet mondok Dr. Biró László P. témavezetőmnek és Prof. Gyulai József konzulensemnek, akiknek szakmai támogatása nélkülözhetetlen volt ennek a disszertációnak a létrejöttében. Dr. Biró László P. témavezetőmnek köszönöm, hogy megismerhettem az STM/AFM technikákat, és hogy mindig számíthattam segítőkészségére a különböző problémák megoldása során.

Köszönöm Dr. Horváth Zsolt Endrének és Dr. Vértesy Zofiának a szén nanocsöves TEM felvételeket és hasznos tanácsaikat. Köszönetet mondok továbbá Dr. N. Q. Khanhnak és Kocsonya Andrásnak az RBS, PIXE, és XRF méréseknél nyújtott segítségükért, Dr. Pető Gábornak, Dr. Szabó Imrének és Dr. Vértesy Gábornak a szén nanocsövek Ar^+ ionokkal való besugárzásáért, Wéber Ferencnek a besugárzott minták hőkezeléséért, valamint Dr. Koós Antal, Dr. Márk Géza és Tapasztó Levente kollégáimnak az STM/STS eredmények feldolgozásában és értelmezésében nyújtott értékes hozzájárulásukért.

Köszönöm a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet előző és jelenlegi igazgatójának, Prof. Gyulai Józsefnek és Prof. Bársony Istvánnak az ösztönzést és a kutatási feltételek biztosítását.

A disszertációban bemutatott eredmények az EU5 *NANOCOMP* HPRN-CT-2000-00037 számú projekt, az OTKA T30435, T43685 és T43704 számú pályázatok, valamint a Magyar Tudományos Akadémia által támogatott kutatás (fiatal kutatói állás) révén jöttek létre.

Köszönöm családomnak is mindazt a támogatást, amivel készségesen hozzájárultak ennek a disszertációnak a megalkotásához.

PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

A) A tézispontokhoz kapcsolódó cikkek:

- A1.L. P. Biró, N. Q. Khanh, Z. E. Horváth, Z. Vértesy, A. Kocsonya, Z. Kónya, **Z. Osváth**, A. Koós, J. Gyulai, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Catalyst traces after chemical purification in CVD grown carbon nanotubes*, Electronic Properties of Molecular Nanostructures, AIP Conference Proceedings Vol. **591** (2001) 183
- A2.L. P. Biró, N. Q. Khanh, Z. Vértesy, Z. E. Horváth, **Z. Osváth**, A. Koós, J. Gyulai, A. Kocsonya, Z. Kónya, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Catalyst traces and other impurities in chemically purified carbon nanotubes grown by CVD*, Mat. Sci. Eng. C **19** (2002) 9
- A3.**Z. Osváth**, G. Vértesy, G. Petó, I. Szabó, J. Gyulai, W. Maser and L. P. Biró, *STM investigation of irradiated carbon nanotubes*, Electronic Properties of Synthetic Nanostructures: XVIII International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, AIP Conference Proceedings Vol. **723** (2004) 149
- A4.**Z. Osváth**, G. Vértesy, L. Tapasztó, F. Wéber, Z. E. Horváth, J. Gyulai and L. P. Biró, *Atomically resolved STM images of carbon nanotube defects produced by Ar⁺ irradiation*, Phys. Rev. B **72** (2005) 045429
- A5.**Z. Osváth**, G. Vértesy, L. Tapasztó, F. Wéber, Z. E. Horváth, J. Gyulai and L. P. Biró, *Atomically resolved STM images of carbon nanotube defects produced by Ar⁺ irradiation*, Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology **12** (2005) Issue 4 (selected paper, published online on 25 July 2005 - <http://www.vjnano.org>)
- A6.**Z. Osváth**, G. Vértesy, L. Tapasztó, F. Wéber, Z. E. Horváth, J. Gyulai and L. P. Biró, *Scanning tunneling microscopy investigation of atomic-scale carbon nanotube defects produced by Ar⁺ ion irradiation*, Mat. Sci. Eng. C (2006), *nyomtatás alatt*
- A7.**Z. Osváth**, G. Vértesy, L. Tapasztó, F. Wéber, Z. E. Horváth, J. Gyulai, and L. P. Biró, *STM images of atomic-scale carbon nanotube defects produced by Ar⁺ irradiation*, Electronic Properties of Novel Nanostructures: XIX International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, AIP Conference Proceedings Vol. **786** (2005) 154

B) A tézispontokhoz nem kapcsolódó szén nanocső témájú cikkek:

- B8. G. I. Márk, L. P. Biró, A. Koós, **Z. Osváth**, J. Gyulai, A. M. Benito, P. A. Thiry, Ph. Lambin, *Charge spreading effects during 3D tunneling through a supported carbon nanotube*, Electronic Properties of Molecular Nanostructures, AIP Conference Proceedings Vol. **591** (2001) 364
- B9. **Z. Osváth**, A. A. Koós, Z. E. Horváth, J. Gyulai, A. M. Benito, M. T. Martínez, W. K. Maser and L. P. Biró, *Arc-grown Y-branched carbon nanotubes observed by scanning tunneling microscopy (STM)*, Chem. Phys. Lett. **365** (2002) 338
- B10. G. I. Márk, A. A. Koós, **Z. Osváth**, L. P. Biró, J. Gyulai, A.M. Benito, W.K. Maser, P.A. Thiry, Ph. Lambin, *Calculation of the charge spreading along the carbon nanotube as seen in STM*, Diam. Relat. Mater. **11** (2002) 961
- B11. L. P. Biró, R. Ehlich, **Z. Osváth**, A. A. Koós, Z. E. Horváth, J. Gyulai, J. B. Nagy, *Room temperature growth of single-wall coiled carbon nanotubes and Y-branches*, Mat. Sci. Eng. C **19** (2002) 3
- B12. L. P. Biró, R. Ehlich, **Z. Osváth**, A. A. Koós, Z. E. Horváth, J. Gyulai, B. J. Nagy, *From straight carbon nanotubes to Y-branched and coiled carbon nanotubes*, Diam. Relat. Mater. **11** (2002) 1081
- B13. Z. Kónya, I. Vesselényi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J. B. Nagy, A.A. Koós, **Z. Osváth**, A. Kocsonya, L.P. Biró and I. Kiricsi, *Large scale production of short functionalized carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett. **360** (2002) 429
- B14. **Z. Osváth**, A. A. Koós, Z. E. Horváth, J. Gyulai, A.M. Benito, M.T. Martínez, W. Maser, and L. P. Biró, *STM observation of asymmetrical Y-branched carbon nanotubes and nano-knees produced by the arc discharge method*, Mat. Sci. Eng. C **23** (2003) 561
- B15. **Z. Osváth**, L. Fulcheri, G. I. Márk, L. Tapasztó, J. Gyulai, and L. P. Biró, *STM and STS investigation of few wall carbon nanotubes containing non-hexagonal carbon rings*, Nanotechnology, Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering Vol. **5118** (2003) 587
- B16. W. K. Maser, A. M. Benito, M. A. Callejas, T. Seeger, M. T. Martínez, J. Schreiber, J. Muszinski, O. Chauvet, **Z. Osváth**, A. A. Koós and L. P. Biró, *Synthesis and characterization of new polyaniline/nanotube composites*, Mat. Sci. Eng. C **23** (2003) 87

- B17. A. A. Koós, R. Ehlich, Z. E. Horváth, **Z. Osváth**, J. Gyulai, J. B. Nagy, L. P. Biró, *STM and AFM investigation of coiled carbon nanotubes produced by laser evaporation of fullerene*, Mat. Sci. Eng. C **23** (2003) 275
- B18. A. A. Koós, Z. E. Horváth, **Z. Osváth**, L. Tapasztó, K. Niesz, Z. Kónya, I. Kiricsi, N. Grobert, M. Rühle, and L. P. Biró, *STM investigation of carbon nanotubes completely covered with functional groups*, Nanotechnology, Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering Vol. **5118** (2003) 565
- B19. L. P. Biró, Z. E. Horváth, A. A. Koós, **Z. Osváth**, Z. Vértesy, Al. Darabont, K. Kertész, C. Neamțu, Zs. Sárközi, L. Tapasztó, *Direct synthesis of multi-walled and single-walled carbon nanotubes by spray-pyrolysis*, J. Optoelectron. Adv. Mater. **5** (2003) 661
- B20. A. A. Koós, Z. E. Horváth, **Z. Osváth**, L. Tapasztó, K. Niesz, Z. Kónya, I. Kiricsi, N. Grobert, M. Rühle, L. P. Biró, *STM investigation of carbon nanotubes connected by functional groups*, Mat. Sci. Eng. C **23** (2003) 1007
- B21. L. P. Biró, Z. E. Horváth, G. I. Márk, **Z. Osváth**, A. A. Koós, A. M. Benito, W. Maser, Ph. Lambin, *Carbon nanotube Y junctions: growth and properties*, Diam. Relat. Mater. **13** (2004) 241
- B22. L. Tapasztó, K. Kertész, Z. Vértesy, Z. E. Horváth, A. A. Koós, **Z. Osváth**, Zs. Sárközi, Al. Darabont, L. P. Biró, *Diameter and morphology dependence on experimental conditions of carbon nanotube arrays grown by spray pyrolysis*, Carbon **43** (2005) 970
- B23. A. Darabont, P. Nemes-Incze, K. Kertész, L. Tapasztó, A. A. Koós, **Z. Osváth**, Z. Sárközi, Z. Vértesy, Z. E. Horváth, L. P. Biró, *Synthesis of carbon nanotubes by spray pyrolysis and their investigation by electron microscopy*, J. Optoelectron. Adv. Mater. **7** (2005) 631
- B24. Darabont Sándor, Kertész Krisztián, Sárközi Zsuzsa, Tapasztó Levente, Biró László Péter, Horváth Zsolt Endre, Koós Antal, **Osváth Zoltán**, *A porlasztásos pirolízis módszer és a növesztési paraméterek vizsgálata a szén nanoszerkezetek előállításában*, Korszerű kísérleti és elméleti fizikatanulmányok, Sapientia Könyvek **20.**, Scientia Kiadó, Kolozsvár 2003, pp. 10 – 126
- B25. A. A. Koós, Z. E. Horváth, K. Kertész, Z. Vértesy, L. Tapasztó, **Z. Osváth**, Z. Sárközi, P. Nemes Incze, Al. Darabont, L. P. Biró, *Optimization of the synthesis of carbon nanotubes in a semi-continuous injection chemical vapor deposition method*, Proceedings of the First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals (SEMINANO 2005), 10-12 September 2005, Budapest, Hungary; Semiconductor Nanocrystals (Ed.: B. Pődör, Zs. J. Horváth, P. Basa), Vol. 1 (2005) page 51-54

- B26. Al. Darabont, N. Daróczi, P. Nemes-Incze, K. Kertész, Zs. Sárközi, A. A. Koós, Z. E. Horváth, **Z. Osváth**, Z. Vértesy, L. P. Biró, *Szén nanocsövek szintézise folyékony szénhidrogénekből katalizátor jelenlétében*, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT) Műszaki Szemle **31** (2005) 36
- B27. Z. E. Horváth, K. Kertész, L. Pethő, A. A. Koós, L. Tapasztó, Z. Vértesy, **Z. Osváth**, A. Darabont, P. Nemes-Incze, Zs. Sárközi and L. P. Biró, *Inexpensive, Upscalable Methods For Nanotube Growth*, Curr. Appl. Phys. **6** (2006) 135
- B28. A. A. Koós, Z. E. Horváth, K. Kertész, Z. Vértesy, L. Tapasztó, **Z. Osváth**, Z. Sárközi, P. Nemes-Incze, Al. Darabont, L. P. Biró, *Influence of catalyst and carbon source on the synthesis of carbon nanotubes in a semi-continuous injection chemical vapor deposition method*, Carbon Nanotubes (Ed.: V. N. Popov, Ph. Lambin), NATO Science Series 222, 53 – 54, 2006 Springer, Netherlands

C) Más témákhoz tartozó cikkek:

- C29. **Z. Osváth**, L. Nagy, *Double-differential cross sections for the ionization-excitation of the helium by fast proton and antiproton impact*, Physics Letters A **271** (2000) 385
- C30. L. Dózsa, G. Molnár, A.L. Tóth, E. Horváth, **Z. Osváth**, C.A. Dimitriadis, L. Papadimitriou, N. Vouroutzis, E. Paraskevopoulos, *Properties of β -FeSi₂ quantum structures grown on silicon*, NATO Science Series, Mathematics, Physics and Chemistry Vol. **204**, Nanostructured and Advanced Materials, pp. 331 – 334, 2005 Springer, Netherlands
- C31. A. Tunyogi, F. Pászti, **Z. Osváth**, F. Tanczikó, M. Major, E. Szilágyi, *Asymmetric interfaces in Fe/Ag and Ag/Fe bilayers prepared by molecular beam evaporation*, Nucl. Instrum. Meth. B (2006), *nyomtatás alatt*

D) A tézispontokhoz kapcsolódó konferencia előadások:

- D32. L. P. Biró, N. Q. Khanh, Z. E. Horváth, Z. Vértesy, A. Kocsonya, Z. Kónya, **Z. Osváth**, A. Koós, J. Gyulai, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Catalyst traces after chemical purification in CVD grown carbon nanotubes*, 1st NANOCOMP Meeting 5-6 March 2001, Kirchberg, Austria – *szóbeli előadás*
- D33. **Z. Osváth**, N. Q. Khanh, Z. Vértesy, A. Kocsonya, A. A. Koós, Z. E. Horváth, J. Gyulai, A.M. Benito, M.T. Martínez, W. Maser, and L.P. Biró, *Catalyst content and*

microscopic analysis of carbon nanotube samples, 3rd NANOCOMP Meeting, 1 March 2002, Namur, Belgium – *szóbeli előadás*

- D34. **Z. Osváth**, W. Maser, I. Szabó, G. Pető, A. A. Koós, Z. Kónya, I. Kiricsi, J. Gyulai, L. P. Biró, *Characterization of multi-wall carbon nanotubes irradiated with Ar⁺ ions. Characterization of functionalized carbon nanotubes*, 6th NANOCOMP Meeting, 5-6 September 2003, Lausanne, Switzerland – *szóbeli előadás*
- D35. L. P. Biró, N. Q. Khanh, Z. E. Horváth, Z. Vértesy, A. Kocsonya, Z. Kónya, **Z. Osváth**, A. Koós, J. Gyulai, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy: *Catalyst traces after chemical purification in CVD grown carbon nanotubes*, XVth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Molecular Nanostructures, 3 – 10 March 2001, Kirchberg, Austria – *poszter*
- D36. L. P. Biró, N. Q. Khanh, Z. E. Horváth, Z. Vértesy, A. Kocsonya, Z. Kónya, **Z. Osváth**, A. Koós, J. Gyulai, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy: *Catalyst traces after chemical purification in CVD grown carbon nanotubes*, European Materials Research Society Spring Meeting, 5 – 8 June 2001, Strasbourg, France – *poszter*
- D37. **Z. Osváth**, W. Maser, I. Szabó, G. Pető, A. A. Koós, J. Gyulai, L. P. Biró, *STM study on multi-wall carbon nanotubes irradiated with Ar⁺ ions*, EUROMAT 2003, 8th European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, 1-5 September 2003, Lausanne, Switzerland – *poszter*
- D38. **Z. Osváth**, W. Maser, I. Szabó, G. Pető, A. A. Koós, J. Gyulai, L. P. Biró, *STM study on multi-wall carbon nanotubes irradiated with Ar⁺ ions*, 1st Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, 26 – 28 October 2003, Szeged, Hungary – *poszter*
- D39. **Z. Osváth**, G. Vértesy, G. Pető, I. Szabó, J. Gyulai, W. Maser and L. P. Biró, *STM investigation of irradiated carbon nanotubes*, XVIIIth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, 6-13 March 2004, Kirchberg, Austria – *poszter*
- D40. **Z. Osváth**, G. Vértesy, L. Tapasztó, F. Wéber, A. Koós, K. Kertész, Z. E. Horváth, J. Gyulai, W. K. Maser and L. P. Biró, *Atomically resolved STM images of carbon nanotube defects produced by Ar⁺ ion irradiation*, 1st GDR-E Meeting "Science and application of nanotubes", 13-15 October 2004, Batz-sur-Mer, France – *poszter*
- D41. **Z. Osváth**, G. Vértesy, L. Tapasztó, F. Wéber, Z. E. Horváth, J. Gyulai and L. P. Biró, *Atomically resolved STM images of carbon nanotube defects produced by Ar⁺ ion irradiation*, XIXth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Molecular Nanostructures, 12-19 March 2005, Kirchberg (Tirol), Austria – *poszter*

- D42. **Z. Osváth**, G. Vértesy, L. Tapasztó, F. Wéber, Z. E. Horváth, J. Gyulai and L. P. Biró, *Atomically resolved STM images of carbon nanotube defects produced by Ar⁺ irradiation*, Hungarian Nanotechnology Symposium (HUNS 2005), 21-22 March 2005, Budapest, Hungary – *poszter, Abstract book, page 61*
- D43. **Z. Osváth**, G. Vértesy, L. Tapasztó, F. Wéber, Z. E. Horváth, J. Gyulai and L. P. Biró, *Scanning tunneling microscopy investigation of atomic-scale carbon nanotube defects produced by Ar⁺ ion irradiation*, European Materials Research Society Spring Meeting, 31 May - 3 June 2005, Strasbourg, France – *poszter*
- D44. **Z. Osváth**, G. Vértesy, L. Tapasztó, F. Wéber, Z. E. Horváth, J. Gyulai and L. P. Biró, *Ar⁺ ionokkal létrehozott szén nanocső hibák STM vizsgálata*, IV. Magyar SPM Találkozó (Szegedi Akadémiai Bizottság, Anyagtudományi Munkabizottság rendezésében), 2006 április 21, Szeged, Hungary – *szóbeli előadás*

E) A tézispontokhoz nem kapcsolódó, szén nanocső témájú konferencia előadások:

- E45. G. I. Márk, L. P. Biró, A. Koós, **Z. Osváth**, J. Gyulai, A. M. Benito, P. A. Thiry, Ph. Lambin: *Charge spreading effects during 3D tunneling through a supported carbon nanotube*, XVth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Molecular Nanostructures, 3 – 10 March 2001, Kirchberg, Austria – *poszter*
- E46. Biró L. P., Márk G. I., Horváth Z. E., Koós A. A., **Osváth Z.**, Gyulai J., *Új szén nanoszerkezetek: az egyenes nanocsőtől az elágazó és feltekert nanocsövek felé*, Anyagtudomány: válasz a XXI. Század technológiai kihívásaira, az MTA Anyagtudományi és Technológiai Bizottságának ülése, Budapest, 2001 május 11, MTA Közgyűlési Előadások – *meghívott előadás*
- E47. L. P. Biró, R. Ehlich, **Z. Osváth**, A. Koós, Z. E. Horváth, J. Gyulai, J. B. Nagy: *Room temperature growth of single wall coiled carbon nanotubes and Y-branches*, European Materials Research Society Spring Meeting, 5 – 8 June 2001, Strasbourg, France – *poszter*
- E48. L. P. Biró, R. Ehlich, **Z. Osváth**, A. Koós, Z. E. Horváth, J. Gyulai, J. B. Nagy: *Room temperature growth of single wall coiled carbon nanotubes and Y-branches*, International Workshop on the Science and Application of Nanotubes, 22 – 25 July 2001, Potsdam, Germany – *poszter*
- E49. L. P. Biró, R. Ehlich, **Z. Osváth**, A. Koós, Z. E. Horváth, J. Gyulai, J. B. Nagy: *From straight carbon nanotubes to Y-branched and coiled carbon nanotubes*, 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes,

Nitrides and Silicon Carbide, 2 – 7 September 2001, Budapest, Hungary – *szóbeli előadás*

- E50. L. P. Biró, R. Ehlich, **Z. Osváth**, A. A. Koós, Z. E. Horváth, J. Gyulai, J. B. Nagy, *From straight carbon nanotubes to Y-branched and coiled carbon nanotubes*, Workshop on Progress in Nanotube Science, 10 – 12 September 2001, Zaragoza, Spain – *szóbeli előadás*
- E51. G. I. Márk, A. Koós, **Z. Osváth**, L. P. Biró, J. Gyulai, P. A. Thiry, Ph. Lambin: *Calculation of the charge spreading along the carbon nanotube seen in STM*, 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, 2 – 7 September 2001, Budapest, Hungary – *poszter*
- E52. A. A. Koós, R. Ehlich, Z. E. Horváth, **Z. Osváth**, J. Gyulai, J. B. Nagy, L. P. Biró, *STM and AFM investigation of coiled carbon nanotubes produced by laser evaporation of fullerene*, European Materials Research Society Spring Meeting, 18 – 21 June 2002, Strasbourg, France – *poszter*
- E53. **Z. Osváth**, A. A. Koós, Z. E. Horváth, J. Gyulai, A.M. Benito, M.T. Martínez, W. Maser, L.P. Biró, *STM observation of asymmetrical Y-branched carbon nanotubes and nano-knees produced by the arc discharge method*, European Materials Research Society Spring Meeting, 18 – 21 June 2002, Strasbourg, France – *poszter*
- E54. L. P. Biró, G. I. Márk, A. A. Koós, **Z. Osváth**, J. Gyulai, Ph. Lambin: *From straight carbon nanotubes to toroidal and helically coiled tubes*, General Conference of the European Physical Society (EPS-12, Trends in Physics), 26-30 August 2002, Budapest, Hungary – *poszter*
- E55. **Z. Osváth**, L. Fulcheri, G. I. Márk, L. Tapasztó, J. Gyulai, and L. P. Biró, *Characterization of carbon nanotube samples produced in plasma reactor*, 4th NANOCOMP Meeting, 10 October 2002, Sophia Antipolis, France – *szóbeli előadás*
- E56. **Zoltán Osváth**, Laurent Fulcheri, Géza I. Márk, Levente Tapasztó, József Gyulai, and László P. Biró, *STM and STS investigation of few wall carbon nanotubes containing non-hexagonal carbon rings*, SPIE's First International Symposium on Microtechnologies for the New Millennium 2003, Nanotechnology, 19-21 May 2003, Gran Canaria, Spain - *poszter*
- E57. **Z. Osváth**, L. Fulcheri, A. Jitianu, F. Béguin, W. Maser, and L. P. Biró, *SPM investigation of necklace-like carbon nanostructures and multiwall carbon nanotubes coated with TiO₂*, 5th NANOCOMP Meeting, 5-7 March 2003, Szeged, Hungary – *szóbeli előadás*
- E58. A. A. Koós, Z. E. Horváth, **Z. Osváth**, L. Tapasztó, K. Niesz, Z. Kónya, I. Kiricsi, N. Grobert, M. Rühle, L. P. Biró: *STM investigation of carbon nanotubes*

connected by functional groups, E-MRS Spring Meeting, 10-13 June 2003, Strasbourg, France – *poszter*

- E59. L. P. Biró, Z. E. Horváth, A. A. Koós, **Z. Osváth**, Z. Vértesy, Al. Darabont, K. Kertész, C. Neamtu, Zs. Sárközi, L. Tapasztó: *Direct synthesis of multi-walled and single-walled carbon nanotubes by spray-pyrolysis*, ROCAM 2003, September 15-18th, 2003, Constanta, Romania – *poszter*
- E60. A. A. Koós, Z. E. Horváth, **Z. Osváth**, L. Tapasztó, K. Niesz, Z. Kónya, I. Kiricsi, N. Grobert, M. Rühle, and L. P. Biró, *STM investigation of carbon nanotubes completely covered with functional groups*, SPIE's First International Symposium on Microtechnologies for the New Millennium 2003, Nanotechnology, 19-21 May 2003, Gran Canaria, Spain - *poszter*
- E61. L. P. Biró, Z. E. Horváth, A. A. Koós, **Z. Osváth**, Z. Vértesy, Al. Darabont, K. Kertész, C. Neamtu, Zs. Sárközi, L. Tapasztó, *Production of carbon nanotubes by catalyst enhanced vapour phase pyrolysis method*, 3rd Conference on Isotopic and Molecular Processes (PIM), 25-27 September 2003, Cluj-Napoca, Romania – *előadás*
- E62. L. P. Biró, A. A. Koós, **Z. Osváth**, G. I. Márk, Z. E. Horváth, K. Kertész, L. Tapasztó, J. Gyulai, J. B. Nagy, Ph. Lambin, *Novel carbon nanoarchitectures*, 4th Hungarian Conference and Exhibition on Materials Science, Testing and Informatics, 12 – 14 October 2003, Balatonfüred, Hungary – *meghívott előadás*
- E63. Al. Darabont, Zs. Sárközi, L. Tapasztó, K. Kertész, Z. E. Horváth, Z. Vértesy, A. A. Koós, **Z. Osváth**, C. Neamtu, L. P. Biró, *Synthesis of multi-walled and single-walled carbon nanotubes by spray-pyrolysis*, 1st Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, 26 – 28 October 2003, Szeged, Hungary – *poszter*
- E64. L. P. Biró, G. I. Márk, A. A. Koós, **Z. Osváth**, Z. E. Horváth, Z. Vértesy, A. Szabó, A. Fonseca, J. B. Nagy, and Ph. Lambin, *Hackelite type carbon nanoarchitectures*, Nanotechnology in research and application, 29 March 2004, Bratislava, Slovakia – *szóbeli előadás*
- E65. A. A. Koós, Z. E. Horváth, K. Kertész, Z. Vértesy, L. Tapasztó, **Z. Osváth**, Z. Sárközi, P. Nemes Incze, Al. Darabont, L. P. Biró: *Influence of catalyst and carbon source on the synthesis of carbon nanotubes in a semi-continuous injection chemical vapor deposition method*, Hungarian Nanotechnology Symposium (HUNS 2005), 21-22 March 2005, Budapest, Hungary, Abstract book, page 60 – *poszter*
- E66. A. A. Koós, Z. E. Horváth, K. Kertész, Z. Vértesy, L. Tapasztó, **Z. Osváth**, Z. Sárközi, P. Nemes-Incze, Al. Darabont, L. P. Biró, *Optimization of the synthesis of carbon nanotubes in a semi-continuous injection chemical vapor deposition method*, First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals (SEMINANO 2005), 10-12 September 2005, Budapest, Hungary – *poszter*

- E67. A. A. Koós, Z. E. Horváth, K. Kertész, Z. Vértesy, L. Tapasztó, **Z. Osváth**, Z. Sárközi, P. Nemes-Incze, Al. Darabont, L. P. Biró, *Influence of catalyst and carbon source on the synthesis of carbon nanotubes in a semi-continuous injection chemical vapor deposition method*, NATO ASI on Carbon Nanotubes: From Basic Research to Nanotechnology, 21 - 31 May 2005, Sozopol, Bulgaria – *poszter*
- E68. P. Nemes-Incze, N. S. Daróczi, Zs. Sárközi, A. A. Koós, K. Kertész, L. Tapasztó, **Z. Osváth**, Z. Vértesy, Z. E. Horváth, Al. Darabont, L. P. Biró, *The influence of catalyst concentration and reactor temperature on the properties of multiwalled carbon nanotubes obtained by the spray pyrolysis method*, Physics and Chemistry of NANO Materials, NANOMA 2005, 21 Aug. – 03 Sept. 2005, Cluj-Napoca, Romania – *poszter*
- E69. Y. Woo, **Z. Osváth**, G. Vértesy, L. P. Biró, and S. Roth, *Effect of Ar⁺ irradiation on the behavior of carbon nanotube field-effect transistor*, XXth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Molecular Nanostructures, 4-11 March 2006, Kirchberg (Tirol), Austria – *poszter*
- E70. V. Skákalová, Y. Woo, S. Roth, **Z. Osváth**, and L. P. Biró, *Electron transport in Ar⁺-irradiated SWNTs and their networks*, XXth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Molecular Nanostructures, 4-11 March 2006, Kirchberg (Tirol), Austria – *poszter*

F) Más témákhoz tartozó konferencia előadások:

- F71. **Z. Osváth**, L. Nagy: *Kétszeresen differenciált hatáskeresztmetszetek a hélium atom ionizációjára*, II. Erdélyi Tudományos Diákköri Konferencia, 1999 december 10-11, Kolozsvár, Románia – *szóbeli előadás*
- F72. **Z. Osváth**: *Egyidejű ionizáció és gerjesztés tanulmányozása a hélium atomban differenciális hatáskeresztmetszetek segítségével*, Romániai Magyar Doktoranduszok és Fiatal Kutatók Szövetsége (RODOSZ), I. Tudományos Konferencia, 2000 március 11-12, Kolozsvár, Románia – *szóbeli előadás*
- F73. L. Dózsa, G. Molnár, A.L. Tóth, E. Horváth, **Z. Osváth**, C.A. Dimitriadis, L. Papadimitriou, N. Vouroutzis, E. Paraskevopoulos, *Properties of β -FeSi₂ quantum structures grown on silicon*, NATO Advanced Study Institute on Nanostructured and Advanced Materials for Applications in Sensors, Optoelectronic and Photovoltaic Technology, 6-17 September 2004, Sozopol, Bulgaria – *poszter*
- F74. A. Tunyogi, F. Pászti, **Z. Osváth**, F. Tanczikó, M. Major and E. Szilágyi, *Asymmetric interfaces in Fe/Ag and Ag/Fe bilayers prepared by molecular beam*

evaporation, Erasmus Intensive Program 2005: Ion Beam, Photon and Hyperfine Methods in Nano-structured Materials, 8-18 May 2005, Madrid, Spain – *poszter*

- F75. A. Tunyogi, F. Pászti, **Z. Osváth**, F. Tanczikó, M. Major and E. Szilágyi, *Asymmetric interfaces in Fe/Ag and Ag/Fe bilayers prepared by molecular beam evaporation*, 17th International Conference Ion Beam Analysis, June 26 - July 1, 2005 Sevilla, Spain – *poszter*

IRODALOMJEGYZÉK

- ¹ S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56
- ² S. D. Li, Z. Yu, S. F. Yen, W. C. Tang, P. J. Burke, *Nano Lett.* **4** (2004) 753
- ³ L. Roschier, M. Sillanpaa, T. H. Wang, M. Ahlskog, S. Iijima, P. Hakonen, *J. Low Temp. Phys.* **136** (2004) 465
- ⁴ W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Yin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park, J. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 3129
- ⁵ Y. Saito, S. Ulemura, K. Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L346
- ⁶ J. Tang, G. Yang, Q. Zhang, A. Parhat, B. Maynor, J. Liu, L.-C. Qin, and O. Zhou, *Nano Lett.* **5** (2005) 11
- ⁷ J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker, *Nature* **391** (1998) 59
- ⁸ L. C. Venema, V. Meunier, Ph. Lambin and C. Dekker, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 2991
- ⁹ J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 631
- ¹⁰ N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 1579
- ¹¹ P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71** (1947) 622
- ¹² C. T. White, J. W. Mintmire, *Nature* **394** (1998) 29
- ¹³ M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.), *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, 2001)
- ¹⁴ L. C. Venema, PhD thesis (Delft University Press, Delft, 1999)
- ¹⁵ R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998)
- ¹⁶ J. W. Mintmire and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 2506
- ¹⁷ J. Kürti, V. Zólyomi, M. Kertesz, G. Sun, R. H. Baughman, H. Kuzmany, *Carbon* **42** (2004) 971
- ¹⁸ J. –C. Charlier and Ph. Lambin, *Phys. Rev. B* **57** (1998) R15037

-
- ¹⁹ L. P. Biró, J. Gyulai, Ph. Lambin, J. B.Nagy, S. Lazarescu, G. Márk, A. Fonseca, P. R. Surján, Zs. Szekeres, P. Thiry, A. A. Lucas, *Carbon* **36** (1998) 689
- ²⁰ M. Ge, K. Sattler, *Science* **260** (1993) 515
- ²¹ A. Hassanien, A. Mrzel, M. Tokumoto, D. Tománek, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 4210
- ²² Ph. Lambin, V. Meunier, and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 5129
- ²³ L. P. Biró, G. I. Márk, *Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Applications?* (edited by L. P. Biró, C. A. Bernardo, G. G. Tibbetts, and Ph. Lambin), Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, pp. 219 – 231 (2001)
- ²⁴ S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004)
- ²⁵ L. Chico, V.H. Crespi, L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 971
- ²⁶ J. Han, M. P. Anantram, R. L. Jaffe, J. Kong, H. Dai, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 14983
- ²⁷ G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **195** (1992) 534
- ²⁸ L. A. Chernozatonskii, *Phys. Lett. A* **172** (1992) 173
- ²⁹ S. Ihara, S. Itoh, and J. Kitakami, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 5643
- ³⁰ S. Itoh, S. Ihara, and J. Kitakami, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 1703
- ³¹ B.C. Satishkumar, P. John Thomas, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 2530
- ³² F.L. Deepak, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **345** (2001) 5
- ³³ W. Z. Li, J. G. Wen, and Z. F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 1879
- ³⁴ M. Zhang, Y. Nakayama, and L. Pan, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L1242
- ³⁵ V. Bajpai, L. Dai, and T. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 5070
- ³⁶ A. Szabó, A. Fonseca, J. B.Nagy, A. Volodin, C. Van Haesendonck, L. P. Biró, and J.-F. Colomer, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* **13** (2005) 139
- ³⁷ J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, L. Zuppiroli, *Appl. Phys. A* **69** (1999) 255
- ³⁸ B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 2511

-
- ³⁹ M. M. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibbons, *Nature* **381** (1996) 678
- ⁴⁰ M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr., S. Washburn, and R. Superfine, *Nature* **389** (1997) 582
- ⁴¹ O. Lourie, H. D. Wagner, *Comp. Sci. and Technol.* **59** (1999) 975, P. M. Ajayan, L. S. Schandler, *Adv. Mater.* **12** (2000) 750
- ⁴² A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **269** (1995) 1550
- ⁴³ J. M. Bonard, T. Stöckli, F. Maier, W. A. de Heer, A. Chatelain, J. P. Salvetat, L. Forró, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1441
- ⁴⁴ J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stöckli, L. Forró, A. Chatelain, *Appl. Phys. A* **69** (1999) 245
- ⁴⁵ C. T. White, and T. N. Todorov, *Nature* **393** (1998) 240
- ⁴⁶ S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer, *Science* **280** (1998) 1744
- ⁴⁷ C. T. White, and T. N. Todorov, *Nature* **411** (2001) 649
- ⁴⁸ A. Pecchia, M. Gheorghe, A. Di Carlo, P. Lugli, *Synthetic Met.* **138** (2003) 89
- ⁴⁹ L. P. Biró, G. I. Márk, J. Gyulai, K. Havancsák, S. Lipp, Ch. Lehrer, L. Frey, H. Ryssel, *Nucl. Instr. Meth. B* **147** (1999) 142
- ⁵⁰ W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **347** (1990) 354
- ⁵¹ T. W. Ebbesen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** (1994) 220
- ⁵² S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363** (1993) 603
- ⁵³ W. K. Maser, P. Bernier, J. M. Lambert, O. Stéphan, P. M. Ajayan, C. Colliex, V. Brotons, J. M. Planeix, B. Coq, P. Molinie, S. Lefrant, *Synthetic Met.* **81** (1996) 243
- ⁵⁴ C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **388** (1996) 756
- ⁵⁵ H.W. Zhu, X.S. Li, B. Jiang, C.L. Xu, Y.F. Zhu, D.H. Wu, X.H. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **366** (2002) 664

-
- ⁵⁶ L. P. Biró, Z. E. Horváth, L. Szalmás, K. Kertész, F. Wéber, G. Juhász, G. Radnóczy, J. Gyulai, Chem. Phys. Lett. **372** (2003) 399
- ⁵⁷ N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, M.I. Alexandrou, G.A.J. Amaratunga, Nature **414** (2001) 527
- ⁵⁸ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature **318** (1985) 162
- ⁵⁹ T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, J. Phys. Chem. **99** (1995) 10694
- ⁶⁰ T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. **243** (1995) 129
- ⁶¹ Z. Kónya, L. P. Biró, K. Hernádi, J. B. Nagy, I. Kiricsi, *Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei*, A kémia újabb eredményei 90. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2002
- ⁶² A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, X. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, Science **273** (1996) 483
- ⁶³ P. L. Jr. Walker, J. F. Rakszawski, G. R. Imperial, J. Phys. Chem. **63** (1969) 133
- ⁶⁴ D. Robertson, Carbon **8** (1970) 365
- ⁶⁵ M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban, Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 202
- ⁶⁶ V. Ivanov, J. B.Nagy, Ph. Lambin, A. A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, Chem. Phys. Lett. **223** (1994) 329
- ⁶⁷ X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, V. Ivanov, J. B.Nagy, Ph. Lambin, A. A. Lucas, Europhys. Lett. **27** (1994) 141

-
- ⁶⁸ K. Hernadi, A. Fonseca, P. Piedigrosso, M. Delvaux, J. B.Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, Catal. Lett. **48** (1997) 229
- ⁶⁹ A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, L. P. Biró, S. D. Lazarescu, Ph. Lambin, P. A. Thiry, D. Bernaerts, J. B.Nagy, Fullerenes Volume IV: *Recent advances in the physics and chemistry of fullerenes and related materials* (szerkesztők: K. M. Kadish és R. S. Ruoff), The Electrochemical Society Inc., Proceedings Volume 97-14 (1997) 884
- ⁷⁰ L. P. Biró, S. Lazarescu, Ph. Lambin, P. A. Thiry, A. Fonseca, J. B. Nagy, and A. A. Lucas, Phys. Rev. B **56** (1997) 12490
- ⁷¹ J. Kong, A. M. Cassell, H. J. Dai, Chem. Phys. Lett. **292** (1998) 567
- ⁷² A. Peigney, C. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset, J. Mater. Res. **12** (1997) 613
- ⁷³ E. Flahaut, A. Govindaraj, A. Peigney, C. Laurent, A. Rousset, C. N. R. Rao, Chem. Phys. Lett. **300** (1999) 236
- ⁷⁴ J. F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Kónya, A. Fonseca, G. Van Tendeloo, J. B.Nagy, Chem. Commun. **14** (1999) 1343
- ⁷⁵ J. F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Kónya, A. Fonseca, Ch. Laurent, J. B.Nagy, Chem. Phys. Lett. **317** (2000) 83
- ⁷⁶ Z. Kónya, J. Kiss, A. Oszkó, A. Siska, I. Kiricsi, Phys. Chem. Chem. Phys. **3** (2001) 155
- ⁷⁷ H. M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun, M. S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 3282
- ⁷⁸ B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C. N. R. Rao, Chem. Phys. Lett. **293** (1998) 47
- ⁷⁹ L. Ci, J. Wei, B. Wei, J. Liang, C. Xu, D. Wu, Carbon **39** (2001) 329
- ⁸⁰ X. Zhang, A. Cao, B. Wei, Y. Li, J. Wei, C. Xu, D. Wu, Chem. Phys. Lett. **362** (2002) 285

-
- ⁸¹ I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 1157
- ⁸² T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature* **367** (1994) 519
- ⁸³ I. Kiricsi, A. Fudala, Z. Kónya, K. Hernádi, P. Lentz, J. B. Nagy, *Appl. Catal. A* **203** (2000) L1
- ⁸⁴ H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.* **7** (1995) 275
- ⁸⁵ J.-F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, C. Journet, P. Bernier, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94** (1998) 3753
- ⁸⁶ J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvétat, F. Mayer, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forró, A. Chatelain, *Adv. Mater.* **9** (1997) 827
- ⁸⁷ Michael Nastasi, James W. Mayer, and James K. Hirvonen, *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996)
- ⁸⁸ Reimar Spohr, *Ion Tracks and Microtechnology: Principles and Applications* (edited by Klaus Bethge, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1990)
- ⁸⁹ H. Ryssel, I. Ruge, *Ion Implantation* (John Wiley & Sons, 1986)
- ⁹⁰ P. M. Ajayan, V. Ravikumar, J.-C. Charlier, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1437
- ⁹¹ F. Banhart, *Rep. Prog. Phys.* **62** (1999) 1181
- ⁹² M. Terrones, F. Banhart, N. Grobert, J.-C. Charlier, H. Terrones, and P. M. Ajayan, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 075505
- ⁹³ B. W. Smith, D. E. Luzzi, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 3509
- ⁹⁴ M. S. Raghuvver, P. G. Ganesan, J. D'Arcy-Gall, and G. Ramanath, M. Marshall, and I. Petrov, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 4484
- ⁹⁵ A.V. Krashennnikov, K. Nordlund, *Nucl. Instrum. Meth. B* **216** (2004) 355
- ⁹⁶ A. V. Krashennnikov, K. Nordlund, M. Sirviö, E. Salonen, and J. Keinonen, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 245405

-
- ⁹⁷ A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, J. Keinonen, Phys. Rev. B **65** (2002) 165423
- ⁹⁸ E. Salonen, A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund, Nucl. Instrum. Meth. B **193** (2002) 603
- ⁹⁹ M. Huhtala, A. V. Krasheninnikov, J. Aittoniemi, S. J. Stuart, K. Nordlund, and K. Kaski, Phys. Rev. B **70** (2004) 045404
- ¹⁰⁰ P. Vincent, A. Brioude, C. Journet, S. Rabaste, S.T. Purcell, J. Le Brusq, J.C. Plenet, J. Non-Cryst. Solids **311** (2002) 130
- ¹⁰¹ A.V. Krasheninnikov, Solid State Commun. **118** (2001) 361
- ¹⁰² Y. Xue, S. Datta, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 4844
- ¹⁰³ A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, Phys. Solid State **44** (2002) 470
- ¹⁰⁴ D. Orlikowski, M.B. Nardelli, J. Bernholc, C. Roland, Phys. Rev. B **61** (2000) 14194
- ¹⁰⁵ M. Ishigami, H. J. Choi, S. Aloni, S. G. Louie, M. L. Cohen, and A. Zettl, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 196803
- ¹⁰⁶ H. Kim, J. Lee, S.-J. Kahng, Y.-W. Son, S. B. Lee, C.-K. Lee, J. Ihm, and Y. Kuk, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 216107
- ¹⁰⁷ P. Kim, T. W. Odom, J.-L. Huang, C. M. Lieber, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 1225
- ¹⁰⁸ J. W. Park, J. Kim, J.-O. Lee, K. C. Kang, J.-J. Kim, K.-H. Yoo, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 133
- ¹⁰⁹ A. Kis, G. Csányi, J.-P. Salvetat, Thien-Nga Lee, E. Couteau, A. J. Kulik, W. Benoit, J. Brugger, and L. Forró, Nature Mater. **3** (2004) 153
- ¹¹⁰ H. Stahl, J. Appenzeller, R. Martel, Ph. Avouris, and B. Lengeler, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 5186
- ¹¹¹ Gyulai József, Mezey Gábor, *Felületek és vékonyrétegek vizsgálata MeV energiájú ionokkal, A szilárdtestkutatás újabb eredményei*, 14. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1985

-
- ¹¹² „Szilárd testek vizsgálata elektronokkal, ionokkal és röntgensugárzással”, (szerkesztők: O. Brümmer, J. Heydenreich, K. H. Krebs és H. G. Schneider), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984
- ¹¹³ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57
- ¹¹⁴ A. Messiah, *Quantum Mechanics* Vol. 1-2 (North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1961)
- ¹¹⁵ J. Tersoff J. and D. R. Hamann *Phys. Rev. B* **31** (1985) 805
- ¹¹⁶ R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy I – III*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992
- ¹¹⁷ P. Kim, T. W. Odom, J. Huang, Ch. M. Lieber, *Carbon* **38** (2000) 1741
- ¹¹⁸ G. I. Márk, L. P. Biró, and J. Gyulai, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 12645
- ¹¹⁹ S. Ciraci, A. Baratoff, I. P. Batra, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 2763
- ¹²⁰ S. N. Magonov és M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH, Weinheim, 1996
- ¹²¹ I. Willems, Z. Kónya, J. -F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca and J. B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **317** (2000) 71
- ¹²² L. Porte, M. Phaner, C. H. de Villeneuve, N. Moncoffre, and J. Tousset, *Nucl. Instrum. Meth. B* **44** (1989) 116
- ¹²³ J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985 (new edition in 2003), www.srim.org
- ¹²⁴ J. Yan, Z. Li, C. Bai, W. S. Yang, Y. Wang, W. Zhao, Y. Kang, F. C. Yu, P. Zhai, and X. Tang, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 1390
- ¹²⁵ R. Coratger, A. Claverie, A. Chahboun, V. Landry, F. Ajustron and J. Beauvillain, *Surf. Sci.* **262** (1992) 208
- ¹²⁶ J. R. Hahn and H. Kang, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 6007
- ¹²⁷ K. Nordlund, J. Keinonen, and T. Mattila, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 699

-
- ¹²⁸ H. Maeta, T. Iwata, S. Okuda, Phys. Lett. A **53** (1975) 295
- ¹²⁹ K. P. Reimann, W. Bolse, U. Geyer, and K. P. Lieb, Europhys. Lett. **30** (1995) 463
- ¹³⁰ V. F. Elesin, L. A. Openov, Surf. Sci. **442** (1999) 131
- ¹³¹ A. V. Krasheninnikov and V. F. Elesin, Surf. Sci. **454-456** (2000) 519
- ¹³² D. Srivastava, M. Menon, C. Daraio, S. Jin, B. Sadanadan, A. M. Rao, Phys. Rev. B **69** (2004) 153414
- ¹³³ A. H. Nevidomskyy, G. Csányi, and M. C. Payne, Phys. Rev. Lett **91** (2003) 105502
- ¹³⁴ L. Porte, C. H. de Villeneuve, and M. Phaner, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (1991) 1064
- ¹³⁵ H. A. Mizes and J. S. Foster, Science **244** (1989) 559
- ¹³⁶ C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. B **59** (1999) R12759
- ¹³⁷ A. V. Krasheninnikov, Phys. Low-Dim. Struct. **11/12** (2000) 1
- ¹³⁸ G. M. Shedd and P. E. Russell, Surf. Sci. **266** (1992) 259
- ¹³⁹ G. I. Márk, L. P. Biró, J. Gyulai, P. A. Thiry, A. A. Lucas, and Ph. Lambin, Phys. Rev. B **62** (2000) 2797
- ¹⁴⁰ L. P. Biró, Ph. Lambin, *Carbon Nanotubes* (edited by V. N. Popov and Ph. Lambin), 2006 Springer, Netherlands, pp. 19 – 42