

SZÉN NANOCSÖVEK OPTIKAI SPEKTROSKÓPIÁJA

Kamarás Katalin

a fizikai tudomány doktora

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet

kamaras@szfki.hu

A szén nanocsövek az utóbbi években egyre nagyobb szerephez jutnak alapkutatói és potenciális alkalmazási szempontból egyaránt. A nanocsövek előállításáról és szerkezetéről nemrégiben olvashattunk a *Magyar Tudomány* hasábjain a téma neves magyar művelőitől (Kónya, 2003; Bíró, 2003), így itt elsősorban – a Lézerfizikai és Spektroszkópiai Bizottság profiljának megfelelően – a spektroszkópiára, ezen belül is az egyfalú nanocsövek spektroszkópiájára szorítkozom.

Minden új anyagcsalád esetében az első lépés – a megfelelő tisztaságban való előállítást követően – az atomi, elektron- és rezgési szerkezet meghatározása. Sajnos a szén nanocsövek esetében ez már csak azert sem egyszerű, mert igen sokféle nanocső létezik. Ezért a problémát ketté kell bontanunk az egyedi nanocsövek és a makroszkopikus minták (ún. hálózatok) kérdésére.

A szén nanocsöveket egyetlen grafit-szerű szénréteg, az ún. grafénsík felcsavarásával létrejött struktúrákként képzelhetjük el. A felcsavarás természetesen hatással van az elektronszerkezetre is: a grafit delokalizált p-pályái, amelyek a síkok alatt és fölött, a síkkal párhuzamosan helyezkednek el, ilyen módon két hengerpalástot alkotnak a csővel párhuzamosan. Ez az elektronszerkezet adja a nanocsövek egydimenziós jellegét, a cső tengelyének irányában könnyen mozgó p-elektronok tekinthetők vezetési elektronoknak, a vázat képező s-kötéseket pedig a törzs-

elektronok analógjai alkotják. A vezetési elektronokra az egydimenziós sávmodell alkalmazható, amelynek egyik következménye az állapotsűrűségben éles maximumok, az ún. Van Hove-szingularitások megjelenése. Az ezek közötti átmenetek detektálhatók a közeli infravörös és látható tartományban optikai abszorpció és lumineszcencia formájában. A felcsavarás jellege szerint a csövek fémes vagy félvezető jellegűek lehetnek, és a félvezetők optikai elnyelési frekvenciáit is a geometria határozza meg. Ezért nagy jelentőségűek azok az önmagukban is igen kifinomult módszerek, amelyek egyedi nanocsövek elektronszerkezetének felderítésére irányultak.

Egyedi csövek alagútspektroszkópiával tanulmányozhatók (Wildöer, 1998; Ouyang, 2001). Az alagútmikroszkópiával való kombinálás azt is lehetővé teszi, hogy a geometriát és a gerjesztéseket egyazon mintán mérjék, így direkt bemeneti adatokat biztosítsanak a sáv szerkezet-számolásokhoz. A módszert tovább kombinálták Raman-spektroszkópiával, ami egyetlen cső rezgési állapotairól adott felvilágosítást (Jorio, 2001).

A legtöbb makroszkopikus nanocsőminta – ún. hálózat – szorosan összefonódott kötegekből áll, amelyek papírszerű lapokká állnak össze (buckypaper). Ezekben a szilárd rendszereken a lumineszcencia megfigyelése nem lehetséges, mivel a kötegben levő szomszédok valamelyike gyors lebomlási

csatomát biztosít. Méreteik miatt viszont a csövek hagyományos oldatba nem vihetők, csak szuszpenzió készíthető belőlük, amelyben a kötegek többé-kevésbé együtt maradnak. A Rice University kutatóinak nevéhez fűződik az áttörés: felületaktív anyag hozzáadásával a csöveket micellákba vitték, majd ultracentrifugálással elválasztották a szuszpenziókat az áttörést, amely micellánként csak egy csövet tartalmazott (Bachilo, 2002). Az így preparált minták abszorpciós és lumineszcencia-spektrumában már felbonthatóak voltak az egyes nanocsövekre jellemző csúcsok, így hosszú, alapos munkával lehetővé vált az összetétel meghatározása is.

A szén nanocsövek rezgéseinek legfontosabb vizsgálati módszere kezdetektől fogva a Raman-spektroszkópia volt (Jorio, 2003). Mivel egy hálózaton belül sokféle cső fordul elő, az elektrongerjesztések energiája pedig az átmérettől függ, a legtöbb gerjesztő lézervonalhoz található olyan egyedi cső a mintában, amelynek valamelyik átmenete megegyezik a lézer frekvenciájával. A Raman-spektrum tehát szinte minden esetben rezonanciaerősített, és abban a gerjesztő lézer által kiválasztott néhány fajta cső dominál, a többiek intenzitása elhanyagolható. Ezért egy nanocsőhálózat teljes felderítéséhez több, lehetőleg hangolható lézerforrással rendelkező, igen érzékeny Raman-berendezés szükséges. Tisztaságvizsgálatra és ismert minták összehasonlítására azonban megfelel egy egyszerűbb Raman-mikroszkóp is, amilyennel például az SZFKI-ban rendelkezünk.

Bármennyire is látványos eredmények érhetők el egyedi nanocsövek vizsgálatával, sok alkalmazás szempontjából fontos, hogy olyan optikai állandókat tudjunk megmérni makroszkopikus nanocsőhálózatokon, mint a törésmutató vagy az optikai abszorpció. Ehhez megfelelő mintákra van szükségünk, lehetőleg olyanokra, amiken könnyű optikai transzmissziót mérni a teljes spektrális tartományban. Ilyen nagyon vékony önhordó

filmeket nemrégiben sikerült előállítani (Wu, 2004) és a spektrumot a távoli infravöröstől az ultrabolyáig meghatározni (Borondics, 2004). Ezeknek az anyagoknak az érdekességük, hogy bár nagy az egyenáramú vezetőképességük, mégis az infravörös/közeleli infravörös tartományban akár 80 %-os áteresztést is el lehet érni a legjobb minőségű vékonyrétegeken. E tulajdonságuk átlátszó vezető elektródként való alkalmazásuk lehetőségét vetíti előre.

Érdekes módon, infravörös-aktív rezgési módusok nem jelentkeznek tiszta nanocsövekben (a megfelelő oszcillátorerőségek valószínűleg túl kicsik), ezért az infravörös spektroszkópiával foglalkozók sokkal később kezdtek a téma iránt érdeklődni, mint a Raman-közösség. Az éles rezgési csúcsok hiányáért kárpótol az a lehetőség, hogy a fém nanocsövek szabad töltéshordozóinak abszorpciója a távoli infravörös/infravörös tartományba esik, a félvezető csövek pedig itt semmiféle választ nem adnak. Ezzel szelektíven vizsgálhatók a fém nanocsövek, hálózatokon belül is.

A nanocsövek anizotrópiája optikai módszerekkel, polarizált fényben világra meghatározható. Ennek eddig az volt az akadálya, hogy a nanocsőhálózatok leginkább egy gombolyaghoz hasonlítanak, és általában nem rendeződnek egy irányba. Nagy mágneses térrel azonban már sikerült többé-kevésbé rendezett kötegeket előállítani (Walters, 2001), és ezeken valóban nagyfokú anizotrópia figyelhető meg (Kamarás, 2006).

Többfalú nanocsövek spektrumai ma még nehezen értelmezhetők. Kivételt képeznek a duplafalú nanocsövek, ahol a koncentrikus csövek száma pontosan kettő. Ezekben a belső és külső cső az átméretük alapján jól megkülönböztethető, és külön előny, hogy a belső csövet a külső árnyékolja a környezeti hatásoktól, így az sokkal tisztábbnak tekinthető, mint egy átlagos, kötegbe ágyazott szén nanocső (Pfeiffer, 2003).

Duplafalú nanocsövekben meg tudták valósítani a szelektív izotóphelyettesítést is (Simon, 2005), ahol csak a belső csövek tartalmaznak ^{13}C izotópot.

Magyar kutatók kezdetben elsősorban nemzetközi együttműködésben kapcsolódtak be a nanocsövek spektroszkópiai vizsgálatába, mind elméleti (Zólyomi, 2003), mind kísérleti (Kamarás, 2003; Simon, 2005) téren. Mostanra örömmel mondhatjuk, kialakult egy kritikus tömeg itthoni kutatócsoportokból, és – nem utolsósorban egy EU-műszerpályázat segítségével – megvalósulni látszik a műszeres háttér is egy távoli infravörös spektrométer és alagútmikroszkópok formájában. Így megvan a megfelelő infrastruktúra és szellemi kapacitás is az eredményes

hazai kutatásokhoz. Nemzetközi kapcsolatainknak köszönhetően a lehető legjobb nanocső-alapanyagokhoz tudunk hozzáférni, a hozzáadott értéket pedig infravörös (elsősorban távoli infravörös) és Raman-spektroszkópia, kémiai funkcionizálás és korszerű módszerekkel végzett elektronszerkezeti és dinamikai számítások jelentik. Öröndetes, hogy ebben a munkában sok fiatal kutató is részt vesz, de továbbra is nagy szükség volna lelkes, érdeklődő hallgatókra és doktoranduszokra e dinamikusan fejlődő területen.

Kulcsszavak: szén nanocső, optikai spektroszkópia, lumineszcencia, alagútmikroszkópia, infravörös spektroszkópia, Raman-spektroszkópia

IRODALOM

- Bachilo, Sergei M. – Strano, M. S. – Kittrell, C. – Hauge, R. H. – Smalley, R. E. – Weisman, B. R. (2002): Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Science*. **298**, 2361–2366.
- Bíró László Péter (2003): Újszerű szén nanocső architektúrák. *Magyar Tudomány*. **9**, 1122–1129.
- Borondics Ferenc – Kamarás K. – Chen, Z. – Rinzler, A. G. – Nikolou, M. – Tanner, D. B. (2004): Wide Range Optical Studies on Transparent SWNT Films. *AIP Conference Proceedings*. **723**, 137–140.
- Jorio, Ado – Souza Filho, A. G. – Dresselhaus, G. – Dresselhaus, M. S. – Saito, R. – Hafner, J. H. – Lieber, C. M. – Matinaga, F. M. – Dantas, M. S. S. – Pimenta, M. A. (2001): Joint Density of Electronic States for One Isolated Single-Wall Carbon Nanotube Studied by Resonant Raman Scattering. *Physical Review B*. **63**, 245416-1–4.
- Jorio, Ado – Pimenta, M. A. – Souza Filho, A. G. – Saito, R. – Dresselhaus, G. – Dresselhaus, M. S. (2003): Characterizing Carbon Nanotube Samples with Resonance Raman Scattering. *New Journal of Physics*. **5**, 139.1–17.
- Kamarás Katalin – Itkis, M. E. – Hu, H. – Zhao, B. – Haddon, R. C. (2003): Covalent Bond Formation to a Carbon Nanotube Metal. *Science*. **301**, 1501.
- Kamarás Katalin – Thirunavukkuarasu, K. – Kuntischer, C. A. – Dressel, M. – Simon, F. – Kuzmany, H. – Walters, D. A. – Moss, D. A. (2006): Far- and Mid-infrared Anisotropy of Magnetically Aligned Single-Wall Carbon Nanotubes Studied with Synchrotron Radiation. *Infrared Physics and Technology*, megjelenés alatt
- Kónya Zoltán – B. Nagy J. – Kiricsi I. (2003): Szén nanocsövek előállítása és alkalmazásai. *Magyar Tudomány*. **9**, 1114–1121.
- Ouyang, Min – Huang, J.-L. – Cheung, C. L. – Lieber, C. M. (2001): Energy Gaps in “Metallic” Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*. **292**, 702–705.
- Pfeiffer, Rudolf – Kuzmany, H. – Kramberger, Ch. – Schaman, Ch. – Pichler, T. – Kataura, H. – Achiba, Y. – Kürti J. – Zólyomi V. (2003): Unusual High Degree of Unperturbed Environment in the Interior of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*. **90**, 225501-1–4.
- Simon Ferenc – Kramberger, Ch. – Pfeiffer, R. – Kuzmany, H. – Zólyomi V. – Kürti J. – Singer, P. M. – Alloul, H. (2005): Isotope Engineering of Carbon Nanotube Systems. *Physical Review Letters*. **95**, 017401-1–4.
- Wildöer, Jeroen W. G. – Venema, L. C. – Rinzler, A. G. – Smalley, R. E. – Dekker, C. (1998): Electronic Structure of Atomically Resolved Carbon Nanotubes. *Nature*. **391**, 59–62.
- Walters, Deron A. – Casavant, M. J. – Qin, X. C. – Huffman, C. B. – Boul, P. J. – Ericson, L. M. – Haroz, E. H. – O’Connell, M. J. – Smith, K. – Colbert, D. T. and Smalley, R. E. (2001): In-plane Aligned Membranes of Carbon Nanotubes. *Chemical Physics Letters*. **338**, 14–20.
- Wu, Zhuangchun – Chen, Z. – Du, X. – Logan, J. M. – Sippel, J. – Nikolou, M. – Kamarás, K. – Reynolds, J. R. – Tanner, D. B. – Hebard, A. F. – Rinzler, A. G. (2004): Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. *Science*. **305**, 1273–1276.
- Zólyomi Viktor – Kürti J. – Grüneis, A. – Kuzmany, H. (2003): Origin of the Fine Structure of the Raman D Band in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*. **90**, 157401-1–4.