

Bór nitrid nanoszerkezetek közelterű tulajdonságainak kísérleti és numerikus vizsgálata

PHD TÉZISFÜZET

DÁNIEL DATZ



EÖTVÖS LÓRÁND TUDOMÁNYEGYETEM, FIZIKA DOKTORI ISKOLA

DOKTORI ISKOLA VEZETŐJE: DR. JENŐ GUBICZA

ANYAGTUDOMÁNY ÉS SZILÁRDTESTFIZIKA PROGRAM

PROGRAMVEZETŐ: DR. ISTVÁN GROMA

TÉMAVEZETŐK

Témavezető:

Áron Pekker

Tudományos munkatárs

Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

Wigner Fizikai Kutatóközpont

Külső témavezető:

József Cserti D.Sc.

Professzor

Komplex Rendszerek Fizikája Tanszék

Eötvös Lóránd Tudományegyetem

BUDAPEST

2023

Motiváció

A grafén és a kapcsolódó struktúrák megjelenésével az alacsony dimenziójú nanoszerkezetek iránti érdeklődés az egekbe szökött. A grafén, az átmenetifém-dikal-kogenid és a bór-nitrid anyagok különböző morfológiáinak elektronikus, optikai és termikus tulajdonságainak vizsgálata az elektronikai, kerámia- és biotechnológiai alkalmazások kutatásának középpontjába került.

Ezen anyagokon belül a bór-nitrid nanoszerkezetek különleges helyet foglalnak el szokatlan és előnyös mechanikai és optikai tulajdonságaik, például nagy termikus és kémiai stabilitásuk miatt. A bór-nitrid anyagok szénelalapú társaik szerkezeti analógjai; a wurtzit bór-nitrid gyémántszerű szerkezetű, a hexagonális bór-nitrid grafit-szerű szerkezetű, és mind fullerén-szerű gömbök, mind nanocsövek szintetizálhatók. A szénszerkezetekkel ellentétben a bór-nitrid anyagok széles tilott sávval rendelkeznek. Ez a nagy tilott sáv teszi ezeket az anyagokat különösen vonzóvá a nanoelektronikai rendszerekben szigetelőként. Emellett emiatt a bór-nitrid anyagok a látható és infravörös tartomány széles spektrumában átlátszóak, amely egy értékes tulajdonság nanocső belsejébe töltött anyagok vizsgálatakor. Az optikai mérési módszerek hatékonynak bizonyultak a bór-nitrid nanoszerkezetek érdekes tulajdonságainak vizsgálatában. A hagyományos optika térbeli felbontása azonban limitált; a fény hullámtermészete az elérhető felbontást a hullámhossz körülbelül felére korlátozza. Ez a korlátozás a diffrakciós limit.

A diffrakciós limit leküzdése többféle mérési módszerrel lehetséges. A közel-téren alapuló módszerek egy hatékony, roncsolás-, és markermentes megoldást adnak a diffrakciós limitnél lényegesen jobb térbeli felbontású optikai mérésekre. A szóráson alapuló pásztázó közel-tér mikroszkópia (s-SNOM) a gerjesztő hullámhossztól függetlenül 20 nm-es térbeli felbontással képes optikai információt szolgáltatni. Ehhez fém bevonatú atomerő-mikroszkóp (AFM) tűt használ nano-antennaként, amelyet megvilágítva, a csúcsának közelében nano méretű térfogatra korlátozott, intenzív optikai közel-tér jön létre. Az AFM tű és a minta között létrejövő közel-tér kölcsönhatás módosítja a tűről szórt fényt, amely szórt fény a távol térben, infravörös detektorral detektálható. Annak ellenére, hogy az elmúlt években a technika egyre elterjedtebb-

bé válik és a berendezés kereskedelmi forgalomban elérhető, az üzemeltetés, mért adatok helyes elemzése és a kölcsönhatási mechanizmusok megértése még mindig komoly kihívást jelent.

A közeltér mikroszkópiában létrejövő kontraszt mechanizmusok jobb megértése érdekében számos numerikus modell készült. E modellek közül az egyszerűbbek a kvázi-statisztikus határértéket használják a szórási probléma egyszerűsítésére. Ez a módszer jól működik a nem-rezonáns vagy gyengén rezonáns anyagok esetében, de pontatlanságot eredményez az erősen rezonáns minták esetében. Ezeknél az anyagoknál (mint például a szilíciumkarbid vagy a bór-nitrid) az elektrodinamikai hatásokat is figyelembe kell venni, amelyek a teljes AFM tű szórási tulajdonságait is figyelembe veszik.

Kamarás Katalin csoportjában, a Wigner Fizikai Kutatóközpontban lehetőségem nyílt arra, hogy megismerjem a közeltér spektroszkópia mérés technikai és modellalkotási szempontjait. A munkám során túlnyomó részt bór-nitrid nanocsöveken dolgoztam.

Módszerek

Ebben a dolgozatban bór-nitrid nanocsöveken (BNNT) végzett mérésekkel demonstrálom a szóráson alapuló pásztázó optikai közeltér mikroszkópia rendkívüli érzékenységét és térbeli felbontását. A dolgozat első része a nanocsövek töltési folyamatával foglalkozik. A töltés előkészítéséhez a nyers, szintetizált nanocsövek mintáját meg kell tisztítani a szennyeződésektől, és a nanocsövek végét fel kell nyitni. Ez a tisztítási és nyitási folyamat defekteket visz a nanocsövek szerkezetébe. Ezeket a hibahelyeket közeltér mikroszkópiával detektálom. A közeltér spektrum mérésével a jellegzetes bór-nitrid nanocső fononcsúcsok mellett további csúcsokat is detektáltam, amelyeket a nanocsőbe bevezetett hibák szórásának tulajdonítok. A tisztítási és nyitási lépések során bevezetett hibák elemzése hasznos a töltési eljárás optimalizálásához, ami a nanocsövek további közeltérű mérések általi jellemzését is elősegíti.

A fullerének bór-nitrid nanocsövek belsejébe történő töltése szilárd C_{60} por szublimálásával történik vákuumban (10^{-5} torr) és megemelt hőmérsékleten (600 °C)

BNNT por jelenlétében. A megtöltött BNNT-t szilikon felületre spin-coatolom közeltér mérések végzéséhez. A fullerén molekulák abszorpciós csúcsa megjelenik a közeltér spektrumban, a nanocsőben való eloszlásuk a csúcs térképezésével lehetséges. Az így detektált molekulák száma 200 alá becsülhető. A közeltér mikroszkópba látható lézer megvilágítást (532 nm) kapcsolva kémiai reakciókat indukáltam a BNNT-k belsőbe töltött C_{60} molekulák között. Az így keletkező fotopolimer termékek (főként dimerek és trimerek) szintén kimutathatók közeltér mikroszkópiával és spektroszkópiával, de csak a nanocső fonongerjesztésének Reststrahlen-sávjában. Ez arra utal, hogy a nanocsövek dielektromos tulajdonságai aktív szerepet játszanak a beágyazott molekulák szórásának felerősítésében.

Az fentebbi eredményekben bemutattam a közeltérű mérési technika kivételes érzékenységét, és megmutattam az erősítő kölcsönhatást a molekuláris rezgések és a BNNT-k fononmódusai között. Az erősen rezonáns, impulzusfüggő reflexiós tényezővel rendelkező anyagok szórási tulajdonságainak jobb megértéséhez a kvázi-statisztikus közelítésen túli numerikus modellekre van szükség. A dolgozatban bemutatok egy teljesen elektrodinamikus, multipólus sorfejtésen alapuló numerikus modellt, amely képes kiszámítani több, tetszőleges relatív elhelyezkedésű szórócentrum szórási tulajdonságait egy (esetleg réteges) határfelület közelében. Ezt a modellt használom BNNT-k közeltér spektrumának kiszámítására, valamint demonstrálom a fononpolariton interferenciát hexagonális bór-nitrid rétegben.

Tézis pontok

1. A 10 nanométernél kisebb átmérőjű bór-nitrid nanocsövek közeli infravörös méréseivel megállapítottam, hogy a jellegzetes transzverzális optikai fononmódus csúcsa a nanocső teljes hosszában mérhető, míg más csúcsok erős helyfüggést mutatnak. A pozíciófüggő csúcsokat a nanocsövek hibáihoz rendeltem. E csúcsok feltérképezésével láthatóvá tettem egyetlen, kis átmérőjű nanocső hibaszerkezetét, demonstrálva a közeltér mikroszkópia képességét a valóban nanométeres méretű szórócentrumok detektálásában. [P1]
2. Elvégeztem bór-nitrid nanocsövekbe zárt C_{60} molekulák hiperspektrális, közelítőben történő feltérképezését. Először detektáltam fullerénhez tartozó molekularezgéseket bór-nitrid nanocsövekben infravörös közeltér mikroszkópiával. [P2]
3. A nanocsövekre fókuszált látható lézersugárral fotokémiai reakciót idéztem elő a bór-nitrid nanocsövekbe zárt fullerén molekulák között. Az infravörös közeltér spektrumban dimerekhez és trimerekhez kapcsolódó csúcsokat tudtam detektálni. Kimutattam, hogy a bór-nitrid nanocső aktív szerepet játszik a közeli mező jelének fokozásában. Eredményeim a mérési technika kivételes érzékenységre utalnak, hiszen a detektált csúcsok mindössze néhány száz molekulától származnak. [P2]
4. A klasszikus Mie-féle szóráselmélet egy általánosítását alkalmaztam teljesen elektrodinamikus numerikus közeltér számításokhoz. Megmutattam, hogy ez a numerikus módszer alkalmas több, tetszőleges konfigurációkban lévő szóráscentrum közeltér számításaira. Ezzel a módszerrel először számoltam ki hexagonális bór-nitriden lévő részecskék közelterének térbeli jellemzőit. Kiszámítottam a töltetlen és a töltött bór-nitrid nanocsövek közeltér spektrumát is. Az eredmények jó minőségi egyezést mutatnak a mérésekkel. [P3]

Publikációk

- P1 D. Datz, G. Németh, H. M. Tóháti, Á. Pekker, and K. Kamarás: *High-Resolution Nanospectroscopy of Boron Nitride Nanotubes*. *physica status solidi (b)*, 254, 11, 1700277, (2017)
- P2 D. Datz, G. Németh, K. E. Walker, G. Rance, Á. Pekker, A. N. Khlobystov and K. Kamarás: *Polaritonic enhancement of near-field scattering of small molecules encapsulated in boron nitride nanotubes: chemical reactions in confined spaces*. *ACS Applied Nano Materials*, 4, 5, 4335–4339, (2021)
- P3 D. Datz, G. Németh, Á. Pekker, and K. Kamarás: *Generalized Mie theory for full wave numerical calculations of scattering near-field optical microscopy with arbitrary geometries*. Beküldésre kész állapotban

További publikációk

1. G. Németh, **D. Datz**, H. M. Tóháti, Á. Pekker, K. Kamarás: *Scattering near-field optical microscopy on metallic and semiconducting carbon nanotube bundles in the infrared*. phys. stat. sol. (b), 253, 2413-2416, (2016)
2. G. Németh, **D. Datz**, H. M. Tóháti, Á. Pekker, K. Otsuka, T. Inoue, S. Maruyama, and K. Kamarás: *Nanoscale characterization of Individual Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes*. phys. stat. sol. (b), 254, 11, 1700433, (2017)
3. G. Németh, **D. Datz**, Á. Pekker, T. Saito, O. Domanov, H. Shiozawa, S. Lenk, B. Pécz, P. Koppa, K. Kamarás: *Near-Field Infrared Microscopy of Nanometer-Sized Nickel Clusters inside Single-Walled Carbon Nanotubes*. RSC Advances, 9, 34120-34124, (2019)
4. K. G. Simić, I. Đorđević, G. Janjić, **D. Datz**, T. Tóth-Katona, and N. Trišović: *On the photophysical properties of a liquid crystal dimer based on 4-nitrostilbene: A combined experimental and theoretical study*. Journal of Molecular Liquids, 339, 116969, (2021)
5. G. Németh, K. Otsuka, **D. Datz**, Á. Pekker, S. Maruyama, F. Borondics, K. Kamarás: *Direct Visualization of Ultrastrong Coupling between Luttinger-Liquid Plasmons and Phonon Polaritons* Nano Letters, 8, 3495–3502, (2022)