



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Egyedi szén nanocsövek és hibrid rendszerük vizsgálata infravörös közeltér-mikroszkópiával

Ph.D. tézisfüzet

Németh Gergely

Témavezető: Dr. Kamarás Katalin



Wigner Fizikai Kutatóközpont
Budapest

2022

A kutatások előzménye

Az egyfalú szén nanocsövek különösen érdekes mechanikai, elektromos és hővezetési tulajdonságokkal rendelkeznek. Ennél fogva az elmúlt néhány évtizedben az élvonalbeli kutatások középpontját képezték a grafénnal és más alacsony dimeziós anyagokkal egyetemben. Előnyös tulajdonságaik változatos alkalmazásokra teszik őket alkalmassá, például nanoelektronika, biológiai eszközök vagy kompozit anyagok.

A nanoléptékű mintamegmunkálásnak és a nanocsövek szelektív növesztésében elért fejlesztéseknek köszönhetően ma már egyedi nanocsövekből készült eszközök is lehetségessé váltak. Ezen mintakészítési módszerek alapos jellemzése roppant fontos annak érdekében, hogy megértsük az előállítási folyamat részleteit és ezeknek következtében a létrejövő minták közti különbségek eredetét. Az optikai mérési módszerek rendkívül hatásosnak bizonyultak egyes anyagok tulajdonságainak feltérképezésére. Nagy hátrányuk azonban, hogy térbeli felbontásuk hullámhosszfüggő, így alkalmatlanok nanoléptékű információ kinyerésére. Továbbá érzékenyséjük szintén limitált a nanorészecske mérete és a fény hullámhossza által. Ezen korlátok különösen kiütözkönek a közép-infravörös tartományban, mely viszont az egyes anyagok analitikája szempontjából rendkívül fontos hullámhossztartomány.

Az optikai közelterek felhasználása az egyik lehetséges út ahhoz, hogy leküzdjük a diffrakciós limitet és növeljük az érzékenységet. Ezen közelter-módszerek egyik fajtája a szórás típusú közelter-mikroszkópia (s-SNOM), mellyel 20 nm térbeli felbontással nyerhetünk információt a mintáink optikai tulajdonságairól az alkalmazott fény hullámhosszától függetlenül. Annak ellenére, hogy ilyen műszerek már kereskedelmi forgalomban kaphatók, a módszer még nem kiforrott, számos nyitott kérdés van az alkalmazhatóságával kapcsolatban. A Wigner Fizikai Kutatóközpontban, ahol Kamarás Katalin csoportja hosszú évek óta foglalkozik újfajta anyagok optikai vizsgálatával, Magyarországon egyedülálló módon egy s-SNOM műszer is az eszközpark része. MSc diploma dolgozatom készítése során már sikerült az alapvető tudást elsajátítanom közelter-módszerekkel kapcsolatban. Ezek birtokában kezdtem a doktori munkámba.

Mivel a kontrasztmechanizmus alapvetően eltér a hagyományos optikai mikroszkópiától, fontos, hogy a módszer valós mintákon való alkalmazhatóságát és a mérésekből kinyerhető információt alaposan megvizsgáljuk, melyet e dolgozatban egyedi szén nanocsövek kapcsán tettem meg.

Célkitűzések

Doktori munkámban az s-SNOM alkalmazhatóságát tanulmányoztam egyedi szén nanocsöveken és ezek hibrid rendszerein. A kutatási munkám céljait két fő csoportba lehet sorolni. Az első esetben azt vizsgáltam, hogy különböző nanocső mintákban alkalmas-e az s-SNOM az egyes fémes komponensek megbízható azonosítására.

- Nanocső tranzisztorok: Ebben az esetben a célom az volt, hogy megmutassam, az egyedi fémes és félvezető nanocsövek SNOM segítségével egyértelműen megkülönböztethetőek egymástól egy valódi eszközben. Az s-SNOM jövőbeni rutinszerű alkalmazásához meg kell vizsgálni továbbá, hogy a különböző nanocsövek esetén ez az azonosítás mennyire megbízható.
- Fém klaszterek nanocsövekben: Hengeres alakjuk miatt a szén nanocsövek nanoméretű tartályokként is működhetnek, melyekbe kisméretű molekulák tölthetők, majd ezek részvételével kémiai reakciók végezhetők. A termékek nyomon követése nagyon fontos a tartályokon belül végbemenő reakciók megértése céljából. A cél ebben az esetben, hogy az előző pontban szerzett tudásra alapozva megvizsgáljam, alkalmas-e az s-SNOM a nanocsöveken belül létrehozott pár száz atomból álló nikkell klaszterek kimutatására. További cél volt, hogy egy, az irodalomban használt s-SNOM modellt a mi mintáinkhoz igazítva, megbecsüljük a várható közeltér-kontrasztot.

Munkám második felében az egyes anyagok jellemzésétől elszakadva, egzotikus nanooptikai jelenségeket tanulmányoztam. A szén nanocsövekben hosszú élettartamú Luttinger-folyadék plazmonok gerjeszthetők, melyek elektromos tere nagyfokú lokalizációt mutat. Ezen tulajdonságok ideális jelöltté teszik ezeket a plazmonokat erős fény-anyag kölcsönhatás létrehozására, de az ilyen jelenségeket eddig még nem vizsgálták részletesen.

- A célom ebben a témában az volt, hogy az s-SNOM segítségével, pásztázó közeltér-interferometriás módszerrel vizsgáljam a szén nanocső plazmonok kölcsönhatását az alattuk elhelyezkedő szubsztrát fononjaival. A kölcsönhatás leírásához a plazmon-fonon állapot diszperziós relációjának s-SNOM-mal történő kimérése szükséges. Ezen eredményeket ezt követően a csatolt harmonikus oszcillátor modell alkalmazásával kell kiértékelni, és jellemezni a plazmon-fonon csatolást.

Új tudományos eredmények

1. Szórási típusú pásztázó közeltér mikroszkópia segítségével sikerült különbséget tennem egyes szén nanocsövek között azok fémessége alapján. Azt találtam, hogy a közeltér-fáziskontraszt 960 cm^{-1} -nál egyértelműen meghatározza a nanocső elektromos karakterét. Ez kvalitatíve egyezik a kiterjesztett véges dipól modellből kapott értékekkel, melyet úgy módosítottam, hogy leírja a hengeres alakú nanocsövet. [P1]
2. Szórási típusú pásztázó közeltér-mikroszkópiával megfigyeltem nikkelatom-klaszterek képződését szén nanocsövek belsejében. Megmutattam, hogy a nanoméretű fémklaszterek egyértelműen detektálhatók a közeltér-fáziskontraszt képek alapján. További hullámhosszfüggő mérésekkel erősítettem meg a közeltér-fáziskontraszt fémekre jellemző karakterét. Több nanocsövet megvizsgálva azt találtam, hogy a nanocsövek töltési eljárása rendkívül effektív volt, ami jól összhangban áll az elektronmikroszkópos mérésekkel. [P2]
3. A kiterjesztett véges dipólus modellt módosítva kiszámoltam a nanocsövekben létrehozott fémklaszterek közeltér jelét. Azt találtam, hogy a számolt fáziskontraszt kvantitatíve megegyezik a kísérletekben tapasztalt értékekkel. [P2]
4. Pásztázó polariton-interferometriával valós térben tettem láthatóvá a szén nanocső plazmonok és felületi fonon-polaritonok által létrehozott hibrid állapotokat két különböző poláros szubsztráton az infravörös tartományban. A valós térben történt közeltérfázis-mérésekben észlelt transzmissziós ablak ki-mutatásával, illetve az impulzustérben tapasztalt módusszétválás és diszperzió segítségével adtam megerősítő bizonyítékot a hibridizáció tényére. [P3]
5. Szén nanocső plazmonok és felületi fononok által létrehozott hibrid állapot kísérleti diszperziós relációját és fázis spektrumát a klasszikus csatolt harmonikus oszcillátor modell segítségével elemeztem. Megmutattam, hogy a csatolás erőssége eléri az ultraerős csatolás tartományát. Továbbá megmutattam, hogy a csatolt harmonikus oszcillátor modell akkor is alkalmas a kölcsönhatás jellemzésére, ha csak a közvetlen fáziskontraszt-spektrum mérhető. [P3]
6. Megmutattam, hogy a nanocső plazmonok elektromos tere a szubsztrátra merőleges irányban olyannyira lokalizált, hogy néhány nanométeres elválasztó réteg esetén a szubsztrát hatása már elhanyagolható. [P3]

A tézispontokhoz kapcsolódó közlemények

- P1 **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)
- P2 **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)
- P3 **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)

További tudományos közlemények

1. C. Abia, C.A. López, J. Gainza, J.E.F.S. Rodrigues, M. M. Ferrer, N. M. Nemes, O. J. Dura, J.L. Martínez, M.T. Fernández Díaz, C. Álvarez-Galván, **G. Németh**, K. Kamarás, F. Fauth, and J. A. Alonso: *The structural evolution, optical gap, and thermoelectric properties of the RbPb₂Br₅ layered halide, prepared by mechanochemistry*. J. Mater. Chem., 10, 6857-6865, (2022)
2. L. Bereczki, L. A. Fogaca, Zs. Dürvanger, V. Harmat, K. Kamarás, **G. Németh**, B.B. Holló, V. M. Petrusovski, E.B. Bódis, A. Farkas, I. M. Szilágyi, L. Kótai: *Dynamic disorder in the high-temperature polymorph of bis[diammine-silver(i)] sulfate—reasons and consequences of simultaneous ammonia release from two different polymorphs*. J. Coord. Chem., 74, 2144-2162, (2021)
3. D. Datz, **G. Németh**, K.E. Walker, G.A. Rance, Á. Pekker, A.N. Khlobystov, K. Kamarás: *Polaritonic enhancement of near-Field scattering of small molecules encapsulated in boron nitride nanotubes: Chemical reactions in confined spaces*. ACS Appl. Nano Mater., 4, 4335-4339, (2021)
4. L. A. Fogaca, É. Kováts, **G. Németh**, K. Kamarás, K.A. Béres, P. Németh, V. Petrusovski, L. Bereczki, B.B. Holló, I.E. Sajó, Sz. Klébert, A. Farkas, I.M. Szilágyi, L. Kótai: *Solid-phase quasi-intramolecular redox reaction of [Ag(NH₃)₂]MnO₄: An easy way to prepare pure AgMnO₂*. Inorg. Chem., 60, 3749-3760, (2021)
5. **G. Németh**, Á. Pekker: *New design and calibration method for a tunable single-grating spatial heterodyne spectrometer*. Opt. Express, 28, 22720-22731, (2020)
6. D. Datz, **G. Németh**, H. M. Tóháti, Á. Pekker, K. Kamarás: *High-resolution nanospectroscopy of boron nitride nanotubes*. phys. stat. sol. (b), 254, 1700277, (2017)
7. Á. Pekker, **G. Németh**, Á. Botos, H.M. Tóháti, F. Borondics, Z. Osváth, L.P. Biró, K. Walker, A.N. Khlobystov, K. Kamarás: *Cloaking by π -electrons in the infrared*. phys. stat. sol. (b), 253, 2457-2460, (2016)
8. **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)