

Beszámoló tudományos előrehaladásról

Datz Dániel

2016/2017 I. szemeszter

Témavezetők:

Pekker Áron (WIGNER FK)

Cserti József (ELTE)

1. Bevezető

A munkámat a Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetében végeztem Pekker Áron vezetése alatt. (Belső konzulens: Cserti József). A szemeszter során végzett munkám során alacsony dimenziós anyagok, elsősorban szén nanocső, grafén, bórnitrid nanocső és hexagonális bórnitrid minták vizsgálatával foglalkoztam. Méréseket végeztem közelterű mikroszkóppal, Raman spektroszkópiával és infravörös spektroszkópiával, valamint a közelterű mikroszkópia végeselem szimulációs módszerrel történő jobb megértését is elkezdtem.

2. A grafén infravörös árnyékolása

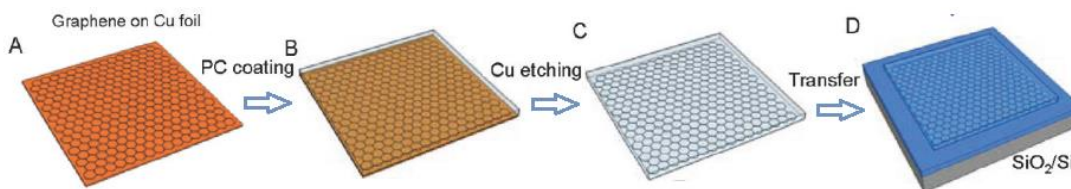
Különböző molekulákkal töltött nanocsövek esetén megfigyelhető jelenség, hogy a szén nanocsövek esetén a betöltött molekula infravörös csúcsai nem mutatkoznak, míg bórnitrid nanocső esetén igen. Megvizsgáltuk, hogy a szén nanocsövekhez hasonló tulajdonságú elektronszerkezettel rendelkező grafén esetén is megfigyelhető-e ilyen jelenség.

Az első megoldandó probléma a spektroszkópiára alkalmas minta előállítása volt. Egyréteg grafén infravörös spektroszkópiájához szükség van nagyméretű (kb. 20x20 μm -es), összefüggő grafén felületek tetszőleges hordozón való megbízható kialakítására.

Réz fólián növesztett egyréteg CVD grafénből kiindulva, az irodalomban található eljárások alapján megvalósítottam a grafén szilícium, illetve szilícium oxid szubsztrátra való transzferét. A transzfer során polikarbonát (PC-A, poli-biszfénol-a-karbonát) oldatot spincoatoltam a rézfólián lévő grafénre. Az így kialakuló 200-250 nm vastag polimeroldat mechanikai stabilitást ad a

grafénnek [1]. A védőpolimerrel egyik oldalán bevont polimer-grafén-réz mintáról a réz fóliát tömény vas(III)-klorid oldattal választottam le. A réz oldására kísérleteztem még különböző töménységű, félvezető iparban használt tisztító oldattal (SC2 vagy RCA) (HCl, H₂O₂ és víz keveréke), azonban ebben az esetben a visszamaradó grafén-polimer szerkezeten buborékok jelennek meg, amelyek nehezítik az oldatból való kiemelést, ezek a szubsztrát és a grafén közé ragadhatnak és károsíthatják is a grafén réteget.

A réz eltávolítása után a szubsztráttal kiemelem a grafén-polimer vékonyréteg szerkezetet grafén felével a szubsztrát felé. A polimerréteget hígított kloroform oldatban való több órás oldással távolítottam el. A mintát ezután vízben mostam. A kloroform hígítására azért van szükség, mert tömény kloroform károsíthatja a grafén felületét.



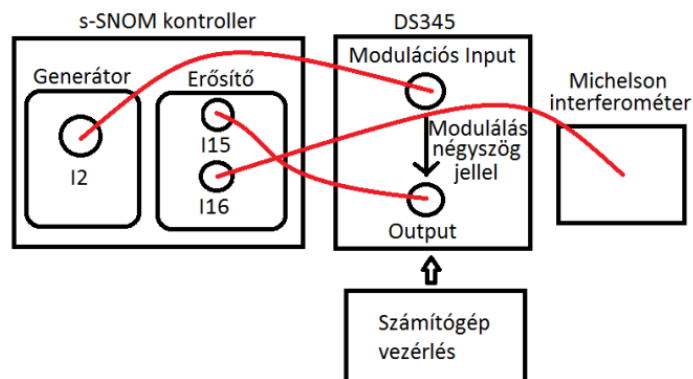
1. ábra. Graféntranszfer lépései [1]

A szilíciumra átvitt egyréteg grafént AFM-el és Raman spektroszkópiával mértem. Mindkét mérési módszer egyértelműen mutatja a nagyméretű (több mm²), összefüggő grafént a felületen, ami sokszorososan teljesíti a méréshez szükséges feltételeket.

A grafén infravörös abszorpció tulajdonságainak méréséhez arany felületre párologtatott néhány száz nanométer vastagságú fullerén réteget használtunk. Ebben az esetben polikarbonát oldásához használt kloroform még a grafén alól is képes a felületről leoldani a fullerént, ezért alternatív megoldás után kellett nézni. Egyszerű akrilnitril acetonos oldásával nyert poliakrilnitril védőbevonat megfelelő védelmet biztosított, miközben a leoldásához szükséges néhány perces forró acetonos mosás a fullerén réteget sem károsította. A fullerént tartalmazó arany hordozóra úgy vittem fel a grafén mintát, hogy egyértelműen legyenek olyan felületek ahol a fullerén réteg le van fedve grafénnal és olyan is ahol nincs. A minta jellemzését Raman-spektroszkópiával végeztem, az infravörös méréseket a párizsi Soleil szinkrotron laborjában végeztük.

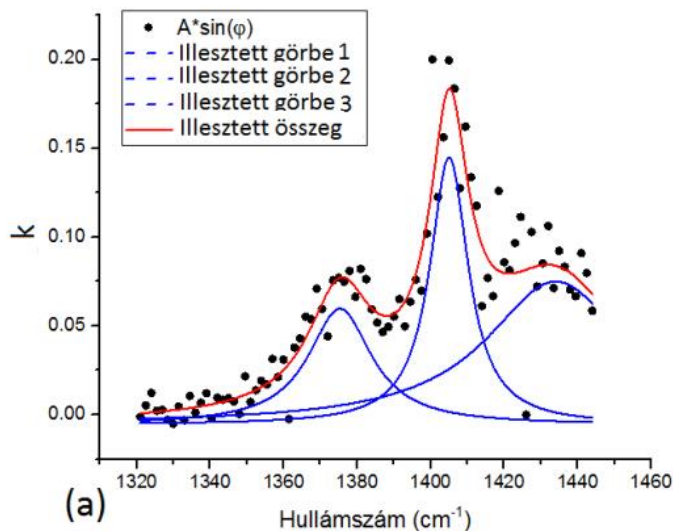
3. S-SNOM mérések nanoszerkezeteken

Munkám során alacsonydimenziós anyagok közeltér mikroszkópiával is foglalkoztam. Bórnitrid nanocső mintákon mértem infravörös közeltér spektrumot. A rendelkezésemre álló közeltér mikroszkóp egy fényszóráson alapuló SNOM műszer (ún. s-SNOM, scattering type SNOM), amely működése egy infravörös lézerral megvilágított, vezető anyaggal bevont AFM tű és az vizsgálendő anyag közeltér kölcsönhatásán alapszik. Eredeti állapotában csak mikroszkópiával felvételekre képes. Ezt az eszközt úgy módosítottam, hogy képes legyen automatikusan felvenni a rendelkezésemre álló hangolható lézerral mérhető teljes spektrumot



2. ábra. Az módosított mérési felállásról. A lézer kontrollert és a Michelson-interferométer tükrét és számítógép vezérli

Az így mért adataim jól adják vissza a bór-nitrid nanocsövek 1380 cm^{-1} körül mérhető fonon-polariton csúcsát [2]. Hasonló méréseket szén nanocsöveken is végeztünk, az ezeket az eredményeket tárgyaló cikk társszerzője vagyok [3].



3. ábra. Bór-nitrid nanocsövek közeltérsspektruma $1320\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ hullámszámon. A mért görbére három Lorentz-görbét illesztettem.

A bór-nitrid nanocsövek közeltér spektrumának mérésével gyűjtött eredményeimet a 2016-os Szegedi SIWAN konferencián bemutatott poszterrel prezentáltam.

4. Bórnitrid nanocsövek tisztítása

Az előbbieken használt bórnitrid nanocső mintákat Andrei Khlobystov (University of Nottingham, UK) csoportjától kaptuk, már tisztított formában. Hosszútávon szeretnénk önellátóak lenni a tiszta bórnitrid nanocsövek előállításában, ezért megpróbálkoztam a BNNT cégtől származó, koszos nanocső minták tisztításával a saját laborunkban. [4] A jövőben ezzel kapcsolatban személyes segítséget kérünk Andrei Khlobystovék csoportjától, amely egy rövid angliai laborlátogatás formájában fog megvalósulni.

5. Mérések hexagonális bórnitriden

A jövőben további méréseket fogok végezni a bórnitrid kétdimenziós változatán, hexagonális bórnitrid mintákon, amelyet Csonka Szabolcs és Fülöp Bálint bocsátott rendelkezésemre (BME Fizika Tanszék). A minta SiO₂ szubsztrátra mechanikai exfoliálással felvitt hexagonális bórnitrid kristályokat tartalmaz. Néhány kristály AFM vizsgálata szerint a jellemző magasság 50-70 nm, amely túl magas s-SNOM vizsgálatokhoz, hiszen az ilyen mérések során fontos szerepe van a közeltér és a szubsztrát kölcsönhatásának, amely azonban csak a tű hegyétől számított 10-20 nm távolsáig jelentős. A minták szélein megjelenő törések környékén azonban előfordulhatnak kevesebb rétegből álló, kiterjedt területek. Ezek megtalálása több mérést igényel a jövőben.

6. A s-SNOM műszer kiterjesztése látható tartományra

A második témában említett s-SNOM műszer alapvetően közép infravörös tartományban működik, azonban nincs akadálya a látható tartományra való kiterjesztésének. Optikai eszközök segítségével sikerült megfelelően becsatolni zöld lézer fényt (532 nm) a rendszerbe. Nehézséget jelentett, hogy az AFM tű kb. 300 kHz frekvenciával rezeg, és a róla visszaverődő fény kis intenzitású. Az erre a célra vásárolt látható hullámhosszokon érzékeny detektor megfelelő erősítés mellett már levágja ezeket a frekvenciákat, így kétlépcsős erősítésre volt szükség egy külső erősítő segítségével. Oszcilloszkóppal végzett mérésekből jól látszik a rezgő tű jele. A valódi mérésekhez ez még nem elég, hiszen az eredeti mérőrendszer egy Michelson-interferométer segítségével elvégzett psuedo-heterodín detekciót használ. A zöld lézerrel való teljes mérési rendszert a közeljövőben szeretném felépíteni.

7. Végeelem szimulációk s-SNOM mérésekre

Fontos lépés a s-SNOM mérések során végbemenő folyamatok jobb megértése. Erre a célra a fizikai folyamatok végeelem módszerrel (Comsol Multiphysics programcsomaggal) történő modellezésével is foglalkoztam Koppa Pál, Gál Tibor és Sepsi Örs segítségével (BME Atomfizikai Tanszék). Mivel a beeső lézer hullámhossza (10 μ m) jóval nagyobb, mint a kölcsönhatásban résztvevő térfogat jellemző mérete (néhányszor 10 nm) jó közelítésnek tűnt a probléma elektrosztatikus tárgyalása, amellyel jó közelítő eredményeket kaptam egyszerűbb mérések modellezése esetén (pl. csak a szubsztrát mérése). Bonyolultabb rendszerek (pl. BN nanocső)

esetén azonban ez a közelítés már nem lesz elegendő, hiszen a spektrum kialakításában olyan fizikai folyamatok vesznek részt, amelyek csak a teljes elektromágneses tér figyelembevételével magyarázhatók. Bórnitrid nanocső esetén még az is igaz, hogy a fonon polaritonok jellemző szórási ideje (életideje) nagyságrendileg egybeesik a beeső fény periódusidejével. [5] Ezért szükséges a teljes elektromágneses hullámokkal való modellezés, amely azonban jóval nagyobb számítási teljesítményt igényel.

Tegze Miklós (Wigner FK SzFI Szerkezetkutató laboratórium csoport) rendelkezésünkre bocsátott egy magas felszereltségű számítógépet erre a célra, amelyen való munkát már megkezdtük.

A bórnitrid nanocsöveken elvégzett méréseket, kiegészítve a hexagonális bórnitriden végzett mérésekkel és a végeselem szimulációkkal, a IWEPNM 2017 konferencián (Kirchberg, Ausztria) fogom bemutatni. Ezeket az eredményeket egy cikkben is tervezem összefoglalni.

8. Referenciák

- [1] Lin, Y.C., Jin, C., Lee, J.C., Jen, S.F., Suenaga, K. and Chiu, P.W., 2011. Clean transfer of graphene for isolation and suspension. *ACS nano*, 5(3), pp.2362-2368.
- [2] X. G. Xu, B. G. Ghamsari, J. Jiang, L. Gilburd, G. O. Andreev, C. Zhi, Bando Y., D. Golberg, P. Berini, and G. C. Walker. One-dimensional surface phonon polaritons in boron nitride nanotubes. *Nature communications*, 5, 2014.
- [3] Németh, G., **Datz, D.**, Tóháti, H.M., Pekker, Á. and Kamarás, K., 2016. Scattering near-field optical microscopy on metallic and semiconducting carbon nanotube bundles in the infrared. *Physica status solidi (b)*, 253(12), pp.2413-2416.
- [4] Chen, H., Chen, Y., Yu, J. and Williams, J.S., 2006. Purification of boron nitride nanotubes. *Chemical physics letters*, 425(4), pp.315-319.
- [5] Narayanaswamy, A. and Chen, G., 2003. Surface modes for near field thermophotovoltaics. *Applied Physics Letters*, 82(20), pp.3544-3546.