

DIPLOMAMUNKA

Nanostruktúrák vizsgálata közeli terű infravörös spektroszkópiával

Németh Gergely

Témavezető: Dr. Kamarás Katalin MTA Wigner FK Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

Belső kozulens: Dr. Mihály György BME TTK Fizika Tanszék

> BME TTK 2015

Tartalomjegyzék

| Kö | öször | netnyil | vánítás | vi |
|--------------|------------------------|----------------------|--|----|
| 1. | Bev | ezetés | | 1 |
| | 1.1. | Pásztá | zó közeltér mikroszkópia | 2 |
| 2 . | $\mathbf{A}\mathbf{z}$ | s-SNO | M elmélete | 5 |
| | 2.1. | Pont-c | lipól modell | 5 |
| | 2.2. | Véges- | dipól modell | 7 |
| | | 2.2.1. | Tökéletes vezető szféroid külső elektromos térben $\ .\ .\ .\ .$ | 7 |
| | | 2.2.2. | Kölcsönhatás szféroid és minta között | 7 |
| | | 2.2.3. | A modell paraméterei | 11 |
| | 2.3. | Háttér | -független detektálás | 12 |
| | 2.4. | s-SNO | M felépítése | 17 |
| | | 2.4.1. | Atomerő-mikroszkóp | 17 |
| | | 2.4.2. | Megvilágítás | 18 |
| | | 2.4.3. | Detektálás | 18 |
| | 2.5. | Model | l összevetése a kísérletekkel | 19 |
| 3. | Nar | 10-obj€ | ektumok vizsgálata | 27 |
| | 3.1. | Kiterje | esztett véges-dipól modell | 27 |
| | 3.2. | Model | l és mérés összehasonlítása | 34 |
| 4. | Sze | rves m | olekulák vizsgálata | 42 |
| | 4.1. | Szén n | anocsövek vizsgálata | 42 |
| | | 4.1.1. | Minta készítés | 45 |
| | | 4.1.2. | Nanocsövek s-SNOM mérése | 46 |
| | | 4.1.3. | Félvezető nanocső minta | 46 |
| | | 4.1.4. | Fémes nanocső minta | 48 |
| | | 4.1.5. | Vegyes nanocső minta | 51 |
| 5. | Öss | zefogla | llás | 54 |
| Hi | vatk | ozások | | 56 |
| \mathbf{M} | ellék | let | | 59 |
| | | | | |

Ábrák jegyzéke

| 1.1. | Airy folt | 1 |
|-------|---|----|
| 1.2. | Két pontszerű forrás képének intenzitás eloszlása: | 2 |
| 1.3. | SNOM változatok összehasonlítása | 4 |
| 2.1. | Tű-minta kölcsönhatási modellek | 5 |
| 2.2. | L,F,D szféroidot jellemző paraméterek \hfill | 8 |
| 2.3. | Különböző töltés elrendezések elektromos tere | 8 |
| 2.4. | Tökéletes vezető szféroidban indukált össztöltés | 9 |
| 2.5. | Véges-dipól modellben számításba vett töltések sematikus rajza $\ .\ .$ | 11 |
| 2.6. | Pszeudo-heterodin mérés | 14 |
| 2.7. | s-SNOM elrendezés sematikus ábrája | 17 |
| 2.8. | Közeltér jel fourier spektruma | 20 |
| 2.9. | O2 approach curve illesztés | 21 |
| 2.10. | SiO_2 dielektromos függvénye az infravörös tartományban | 22 |
| 2.11. | SiO_2 közeltér szórás amplitúdójának hullámhossz függése | 23 |
| 2.12. | SiO_2 közeltér szórás fázisának hullámhossz függése | 24 |
| 2.13. | SiO_2/Si minta topográfiai képe | 25 |
| 2.14. | SiO_2/Si minta O2 optikai kontraszt képei | 25 |
| 2.15. | SiO_2/Si mérés | 26 |
| 3.1. | Tű-részecske-szubsztrát rendszer sematikus rajza | 28 |
| 3.2. | Tű-részecske-szubsztrát rendszert leíró töltések helyzete | 30 |
| 3.3. | Au nanogömbök közeltér szórása különböző tulajdonságú szubsztráton | 36 |
| 3.4. | Au nanogömb minta topográfiai képe | 37 |
| 3.5. | O2 és O3 optikai közeltér amplitúdó képek (nyers) | 38 |
| 3.6. | Tű rezgésének amplitúdó, és fázis képe | 39 |
| 3.7. | Au nanogömbön mért mechanikai amplitúdó profil | 40 |
| 3.8. | Au nanogömbön mért mechanikai fázis profil | 40 |
| 3.9. | Au nanorészecskék elméleti és mért optikai adatai (O3) \hdots | 41 |
| 3.10. | Au nanorészecskék elméleti, mért, és mérésből átlagolt optikai adatai | 42 |
| 4.1. | Grafitsík feltekerésének módja, a és szén nanocsövek | 43 |
| 4.2. | Szén nanocsövek energiasáv és állapotsűrűség görbéje | 43 |
| 4.3. | Transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel egyfalú szén nanocsövekből | |
| | álló kötegrôl | 44 |

| 4.4. | Szétválasztott nanocső minták optikai vezetőképessége | 45 |
|-------|--|----|
| 4.5. | S95 félvezető nanocső minta topográfiai képe | 47 |
| 4.6. | S95 mintán mért normált amplitúdó és fázis kép \ldots | 47 |
| 4.7. | S 95 félvezető minta O3 optikai képein felvett amplitúdó, és fázis pro- | |
| | filvonal | 48 |
| 4.8. | M95 fémes nanocső minta topográfiai képe \hdots | 49 |
| 4.9. | 4.8 ábra (1.) profilvonala | 49 |
| 4.10. | M95 mintán mért normált amplitúdó és fázis kép $\ .\ .\ .\ .\ .$ | 50 |
| 4.11. | M95 fémes minta O3 optikai képein felvett amplitúdó, és fázis profil- | |
| | vonal | 50 |
| 4.12. | Vegyes nanocső minta topográfiai képe | 52 |
| 4.13. | 4.8 ábra (1.) és (2.) profilvonala | 52 |
| 4.14. | SM mintán mért normált amplitúdó és fázis kép $\ .\ .\ .\ .\ .\ .$ | 53 |
| 4.15. | SM kevert minta O3 optikai képein felvett amplitúdó, és fázis profil- | |
| | vonalak | 53 |

DIPLOMAMUNKA JAVASLAT

Melyik modul(ok)ban szakosodott hallgatónak ajánlott ?:

Kondenzált anyagok fizikája, optika, anyagtudomány; MSc kutatófizikus

A diplomamunka címe:

Közeli terű infravörös spektroszkópia grafénen adszorbeált molekulákon

A kidolgozandó feladat részletezése:

A közeli terű infravörös spektroszkópia az atomerő-mikroszkópia és az infravörös spektroszkópia kombinációja, mellyel 50 nm alatti térbeli felbontással határozható meg a minták kémiai összetétele. Ezt az új módszert széleskörűen alkalmazták grafénminták vizsgálatára, de alkalmas arra is, hogy a graféntől eltérő, arra leválasztott egyéb szerves molekulák elhelyezkedését meghatározzuk.

A diplomamunka célja egy- és kétrétegű grafén, valamint különböző grafénre adszorbeált aromás szénhidrogének (pirén, koronén) felületi elhelyezkedésének és polimerizációs reakcióinak közeli terű infravörös vizsgálata és összehasonlítása elektronmikroszkópos felvételekkel. A közeli terű infravörös berendezés az MTAWigner Fizikai Kutatóközpont spektroszkópiai laboratóriumában található, az elektronmikroszkópos vizsgálatokat a Bécsi Egyetemmel együttműködésben végezzük.

A diplomázóval szemben támasztott elvárások:

Érdeklődés a kísérleti munka iránt, használható angol nyelvtudás.

A diplomamunka készítésének helye és címe:

MTA Wigner FK SZFI Kísérleti Szilárdtestfizikai Osztály Budapest XII. Konkoly Thege u. 29-33. I. ép. fszt. 15.

A konzulens (témavezető) adatai

Tudományos fokozata: az MTA levelező tagja

Telefon: 392-2222/1312

Neve: Kamarás Katalin

E-mail: kamaras.katalin@wigner.mta.hu

A tanszéki témavezető adatai (ha a téma kiírója külső intézmény dolgozója)

Neve: Mihály György (kondenzált anyagok)

Tudományos fokozata: az MTA rendes tagja

Telefon: 463 2313

E-mail: mihaly@phy.bme.hu

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretném megköszönni azoknak akik segítettek ennek a dolgozatnak a megvalósításában. Mindenek előtt szeretném megköszönni témavezetőmnek Dr. Kamarás Katalinnak a támogatását, útmutatását, és türelmét, mely végig kísért munkám során. Különös köszönet illeti dr. Szekrényes Zsoltot, akitől rengeteget tanultam a spektroszkópiai technikák gyakorlatáról, és mindig készségesen segített problémáimban, és szintén egyengette után a dolgozat megszületése alatt. Szintén köszönetet mondanék dr Pekker Áronnak, hogy mindig végtelen lelkesedéssel segédkezett mind az elméleti, mind a kísérleti munkában.

Különös köszönet a kutatócsoport minden tagjának, akik kiváló atmoszférát teremtettek, így mindig szívesen dolgozott velük az ember.

Ezenkívül köszönöm mindazoknak, akik elolvasták a készülő dolgozatot, és megjegyzéseikkel segítették annak befejezését. Köszönet barátaimnak akik a nehezebb időszakokban is fenttartották lelkesedésemet, és kitartásomat.

Kiemelt köszönet illeti szüleimet, hogy az egyetem alatt végig támogattak tanulmányaimban, hogy megvalósulhasson ez a munka.

1. Bevezetés

A bennünket körbevevő világról információt elsődlegesen fény által kapunk. Ez nem csak a mindennapi dolgokra igaz, de a tudományos kísérletekben is az optikai képalkotó eljárások nagy múltra tekintenek vissza. Ezek a módszerek viszonylag egyszerűek, megbízhatók, gyorsak, és kontaktusmentesek. Azonban ezen nagyszerű előnyök ellenére fejlesztéseket kell eszközölni, hogy javítsunk a minél kisebb részletek felbontásán. Ez a felbontás korlát az elektromágneses (EM) sugárzás hullámtermészetéből adódik. A diffrakció miatt egy pontforrás képe, amit például egy optikai mikroszkóp állít elő, nem egy pont, hanem koncentrikus világos, sötét gyűrűkből álló, ún. Airy-folt (diffrakció korlátos leképezésnél).



1.1. ábra. Airy folt: egy pontforrás képének intenzitás eloszlása a képsíkon. (NA=1, M=nagyítás) [22]

Két egymáshoz közeli pontforrás a képen akkor különböztethető meg, ha az első pontforrás Airy-foltjának maximuma a másik forrás képének első minimumába esik. Ez az ún. Rayleigh kritérium, melyet felhasználva a még felbontható két pont minimális távolságára az alábbi kifejezést kapjuk:

$$\Delta x_{min} = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \theta} = \frac{\lambda}{NA} \tag{1.1}$$

ahol θ jelenti a mikroszkóp objektívbe érkező fénykúp félnyílásszögét, és n az objektív, és a mintát tartalmazó közeg törésmutatója.

Mivel számos természetes, illetve mesterséges mintának a mérete, vagy belső szerkezetének részletei 100 nm vagy kisebb mérettartományba esnek (gondoljunk itt csak a ma használatos processzorok 22 nm-es csíkszélességére), ez a látható fénnyel elérhető felbontás már nem elégséges. Habár a hullámhossz csökkentésével az UV vagy akár a röntgen tartományban működő eszközzel jóval jelentősebb felbontást



1.2. ábra. Két pontszerű forrás képének intenzitás-eloszlása: (a) $\Delta x = 1.2\lambda$, még könnyen felbontható, (b) $\Delta x = 0.6\lambda$ a Rayleigh kritériumnak megfelelő felbontás határ, (c) $\Delta x = 0.3\lambda$ távolságban már nem tehetünk különbséget. [22]

lehet elérni, a gyakorlatban számos akadály teszi ezt nem megvalósíthatóvá. Bizonyos hullámhossztartományokra nincs megfelelő átlátszó anyag, vagy nem tudjuk fókuszálni a fényt megfelelően. Másrészről pedig a növekvő energiával ionizálhatjuk a mintát, mely teljesen vagy részben roncsolódik.

Nanométeres felbontás elérésének egyik lehetséges módja a fény elektronra való cserélése. Az elektronok töltött részecskék lévén mágneses lencsével fókuszálhatók. Az elektronok de Broglie hullámhossza ($\lambda_e = h/p$) már 1 keV energián is 0.1 nm, így az elérhető felbontást a mágneses lencsék leképezési hibái határozzák meg. Kiváló felbontása ellenére a transzmissziós elektronmikroszkópnak (TEM) számos hátránya akad. A minta sok előkészítést igényel, illetve a nagyvákuum körülmények között a biológiai minták vizsgálata nem lehetséges. Másik módszer a pásztázó elektronmikroszkóp (SEM), mely alkalmassá tehető többféle minta vizsgálatára, viszont ennek felbontása nem éri el a TEM teljesítményét.

1.1. Pásztázó közeltér mikroszkópia

A nagy felbontású képalkotó eljárásoknak egy fontos csoportja. Ezeket külön fejezetben tárgyalom, mivel az általam használt módszer, nevezetesen a pásztázószondás mikroszkópia (SPM - Scanning Probe Microscopy) is ebbe a csoportba tartozik. Az elnevezés több különböző módszert takar, melyek más-más mechanizmust használnak képalkotásra, úgymint a mechanikai kölcsönhatás (AFM - Atomic Force Microscopy), elektromos (STM - Scanning Tunneling Microscopy), mágneses (MFM Magnetic Force Microscopy , MRFM - Magnetic Resonance Force Microscopy), és optikai (SNOM - Scanning Near-field Optical Microscopy). A pásztázószondás módszerekkel rutinszerűen elérhető a nanométeres tartományba eső felbontás, sőt még atomi szintű részletek is megfigyelhetők egyes esetekben. Ezen módszerek általános jellemzője, hogy egy hegyes pásztázó tűvel pásztázzuk a felületet. Ennek során a mintát, vagy a szondát mozgatva, pixelről-pixelre, sorról-sorra felvesszük a tű-minta kölcsönhatásból származó jelet. Ez a képalkotási módszer okoz néhány hiányosságot is: a pásztázás a minta felületére van korlátozva, illetve a képalkotási idő relative hosszú időt vesz igénybe.

Történelmileg az SPM technikák a pásztázó alagútmikroszkóp [5] feltalálásával indultak fejlődésnek. Binning és Rohrer meg tudták oldani a minta és a pásztázó tű közti távolság nagyon precíz változtatását piezoelektromos mozgatókkal. Az STM a minta és tű között alagutazó elektronok áramát méri, ami vezetők, és félvezetők vizsgálatát teszi lehetővé. Nem sokkal később került kifejlesztésre az atomerő-mikroszkóp (AFM), hogy a mintákat vezetőképességüktől függetlenül lehessen vizsgálni. Az AFM esetén a tű egy kis konzolra (cantilever) van helyezve aminek a meghajlása a tű és a minta között fellépő erő függvényében változik. Nagyon hegyes tűvel szubatomi felbontás is elérhető, illetve változtatásával különböző típusű erők is mérhetők a tű funkcionalizálásával, vagy bevonásával.

Az SPM alapelve alkalmazható optikai "szondázásra" is. Az első ún. optikai közeltér mikroszkópot (Scanning Near-field Optical Microscope - SNOM) egymástól függetlenül D. Pohl és A. Lewis alkották meg munkatársaikkal [9][2]. A módszer lényege, hogy a pásztázó szonda egy apertúrával van ellátva. A manapság használatos ilyen szondák általában fémbevonatú egymódusú optikai szálak, ahogy az a 1.3(a) ábrán is látható. A térbeli felbontást az apertúra mérete határozza meg, ami a látható fény tartományában tipikusan 50 nm körüli. Az apertúra méretének csökkentésével nő a felbontás, azonban ennek jelentős hátránya, hogy ezzel párhuzamosan az áteresztett fény mennyisége csökken [17]. A fény terjedése ezekben a fémbevonatú szálakban hasonló, mint az üreges fém csőben. Mikor az átmérő $\lambda/2$ érték alá kerül a sugárzás exponenciálisan hal el. Meg lehet mutatni, hogy az infravörös tartományban $\lambda \approx 10 \mu m$ hullámhossz esetén, és 100nm átmérő mellett a transzmisszió 10^{-25} mértékben csökken [17]. Látható tehát, hogy az apertúrával rendelkező és az infravörös tartományban működő SNOM koncepció nem használható nanométeres felbontású optikai képek készítésére. Ezzel az elrendezéssel az infravörös tartományban körülbelül $\lambda/10 \approx 1 - 2\mu m$ térbeli felbontást értek el [4, 8].

1985-ben Wessel javasolt egy alternatív megoldást, hogy használják ki azt az erős



1.3. ábra. SNOM változatok összehasonlítása: (a) apertúrás, (b) apertúra nélküli,(c) TOA - tip-on-aperture [22]

elektromos teret, ami egy kis megvilágított részecske közelében jön létre [31]. Ezzel hullámhossz függetlenné lehet tenni a felbontást. Az első ezen az elven működő közeltér mikroszkópot 1994-ben készítették. Kis részecske helyett fém AFM tűt használtak, mely megoldás az 1.3 (b) ábrán van bemutatva. A nanoszkópikus fókuszfolt mérete csupán a tű hegyének a rádiuszától függ, így ugyanzon felbontás érhető el látható, illetve infravörös tartományban is, ez 10 nm-es nagyságrendbe esik. Ennek a technikának a képképző mechanizmusa a tű és a minta közötti optikai kölcsönhatásra alapul, mely megváltoztatja a szórt fény amplitúdóját, valamint a fázisát is. Mivel ezt a szórt fényt detektáljuk, azért ezt a módszert s-SNOM-nak (scattering-type SNOM) is szokták nevezni.

Minden előnye mellett az s-SNOM technika alkalmazásában nagy akadályt jelent az óriási háttérszórás. Ez a háttérszórás nem jellemzi a tű-minta közeltér kölcsönhatást, viszont csökkenti a kontrasztot az s-SNOM képeken a tű és a fényfolt többi része között, ezzel hamis eredményeket produkálva. Emiatt a fejlésztésekkor az igazi erőfeszítést ennek a háttérnek a kiiktatása jelentette.

Érdemes megjegyezni, hogy létezik egy hibrid technika mely ötvözi az apertúra és az apertúra nélküli SNOM-t. Ezt TOA (tip-on-aperture) szondának hívják, és a 1.3(c) ábra szemlélteti az összeállítást. Az apertúra által generált evaneszcens teret tovább erősíti és lokalizálja a kicsiny tű.

2. Az s-SNOM elmélete

A tű és minta közti közeltér kölcsönhatás elméleti leírása céljából egy dipól modellt alkalmaztam. Ennek a modellnek a segítségével kvalitatívan meg lehet jósolni, hogy milyen lesz két különböző anyag között a közeltér kontraszt. Mivel a dipól modell számos egyszerűsítést foglal magában, ezért nem lehet kvantitatív következtetéseket levonni a közeltér kontrasztra, illetve a közeltér rezonanciák pontos spektrális helyzetére. A kísérleti eredményekkel való jobb egyezés érdekében egy másik ún. véges dipól modell is kifejlesztésre került, mely a tű hegyénél lévő optikai teret egy monopólus terével közelíti.

2.1. Pont-dipól modell

Ebben a fejezetben a pont-dipól modellt fogom tömören felvázolni. Ahogy a 2.1 (a) ábrán is látható ebben a modellben a hosszúkás fém tűt egy kicsiny R sugarú gömbbel heyettesítjük. A gömb z = R + h magasságban van a minta felszínétől.



2.1. ábra. Tű-minta kölcsönhatás modellek. (a) ábrán a pont-dipólus modell, (b) ábrán pedig a véges-dipól modell fő sajátosságait összefoglaló sematikus ábra.

A dipól modell arra alapul, hogy a beeső lézernyaláb elektromos tere (E_i) elektromos dipólust kelt a fém gömbben. Ennek a dipólusnak a dipólmomentuma $p = \epsilon_m \alpha E_{loc}$, ahol E_{loc} a lokális elektromos tér a dipólus helyén. ϵ_m annak az anyag-

nak a dielektromos állandója, melyben a gömböt felvettük (tű anyaga). α a gömb polarizálhatósága, amit $\alpha = 4\pi R^3 (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ [16].

Ha a felület felett helyezzük el a gömböt, akkor a p dipólus egy p' tükördipólt indukál a mintában $p' = \beta p$, ahol

$$\beta = (\epsilon_s + 1)/(\epsilon_s + 1) \tag{2.1}$$

a minta elektrosztatikus reflexiós tényezője [16] . Tehát β a minta optikai tulajdonságairól ad számot. A tükördipól elektromos tere is járulékot ad a gömb helyén. Az E_{loc} lokális tér így a beeső tér, és a tükördipól terének az összege. Így a tű és a tükördipól kölcsönhatnak, egy csatolt rendszerszert hozva létre, ahol a rendszer dipólmomentuma p_s , ami a szonda, és a tükördipól momentumok összege $p_s = p + p' = \epsilon_m \alpha E_{loc}(1 + \beta)$. A csatolt dipólusok leírhatók egy effektív polarizálhatósággal is $\alpha_{eff} = (p + p')/E_{loc}$. Ennek eredménye képpen a szórt fény, E_s , információt hordoz a minta lokális optikai tulajdonságairól.

Altalánosan az effektív polarizálhatóság α_{eff} két komponensre bontható, a felülettel párhuzamos (x-tengely), és rá merőleges (z-tengely) komponensre. A z-irányú effektív polarizálhatóság az alábbi képlet alapján kapható meg:

$$\alpha_{eff,z} = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha\beta}{16\pi(R+h)^3}} \tag{2.2}$$

Vezessük be a tű által szórt, és a beeső fény elektromos tere közti $E_s = \sigma E_i$ kapcsolatot. A σ szórási együttható arányos a rendszer dipólmomentumával, és így az effektív polarizációval is $\sigma \propto \alpha_{eff}$. Mivel ϵ, β és α általában komplexek, ezért σ is írható komplex mennyiségként, $\sigma = se^{i\varphi}$, ahol s a szórási együttható amplitudója, φ pedig a fázistolás a beeső és a szórt fény között.

A dipol modell kvalitatív módon leírja a különböző dielektromos állandójú anyagok közti közeltér kontrasztot. Szintén számot ad a közeltér rezonanciákról, és azok frekvencia eltolódásáról a tű-minta távolság változásának megfelelően. Mindazonáltal kvantitatív információt nem szolgáltat a rezonanciák pontos spektrális helyzetéről.

2.2. Véges-dipól modell

A méréseknek megfelelő, kvalitatív eredményekhez tovább kell gondolni az előzőekben igen csak leegyszerűsített modellt. Következő lépésként a véges-dipól modellben az s-SNOM pásztázó szondáját egy tökéletesen vezető szféroidként reprenzentáljuk, mivel ez a legjobb közelítés, amit még analitikusan meg lehet oldani. Közép infravörös megvilágítás esetén feltehető, hogy a $\lambda \gg L \gg R$ feltétel fennáll (ahol L a szféroid félnagytengelye, R pedig a hegynél lévő görbületi sugár). Megvilágításként homogén, felszínre merőleges E_0 elektromos teret feltételezünk. Ez a szféroid méretére egy erős megszorítást tartalmaz, mivel akkor használhatjuk ezt a közelítést, ha a mérete $\lambda/4$ -nél kisebb[15, 32].

2.2.1. Tökéletes vezető szféroid külső elektromos térben

Elektrosztatikus közelítésben egy nyújtott forgás ellipsziod alakú (szféroid) tökéletes vezető körül az elektromos teret az $E(D) = E_S(D) + E_0$, összefüggés adja, ahol E_S a szféroid által létrehozott elektromos tér, D a távolság a szféroid csúcsától, E_0 pedig a külső homogén térerősség. Az elektrosztatikus számítások E_S alakjára a következő kifejezést adják [6]:

$$E_S(D) = \frac{\frac{2F(L+D)}{D^2 + L(2D+R)} + \ln \frac{L-F+D}{L+F+D}}{2\frac{F(L-\epsilon_t R)}{LR(\epsilon_t - 1)} - \ln \frac{L-F}{L+F}} E_0$$
(2.3)

A képletben F a szféroid fókusztávolságainak fele, R a görbületi sugár a csúcsnál, és ϵ_t a szféroid anyagának dielektromos állandója ($\epsilon_t \longrightarrow -\infty$) Ahogy a 2.3 ábra is sugallja, a szféroid vezető elektromos tere közelíthető két, a szemközti csúcspontokban elhelyezett Q_0 és $-Q_0$ töltéssel. Az elméleti számolások azt mutatták, hogy ez egy jó közelítés lehet kis távolságokra $D \ll L$, amíg a szféroid hegyének görbületi sugara a $0.01 \le R/L \le 0.2$ [6], ami a SNOM méréseknél használt tűkre általában igaz.

2.2.2. Kölcsönhatás szféroid és minta között

Az elektromos monopólus terének gyorsan lecsengő volta miatt, $-Q_0$ közeltér ban játszott szerepe szinte semmi, így ennek hatását a tű-minta kölcsönhatás során elhanyagolhatjuk [1]. A minta válasza a szféroid közelterére a benne keletkező $Q'_0 =$ $-\beta Q_0$ tükörtöltéssel írható le, ahol β az elektrosztatikus reflexiós tényező 2.1. A tükörtöltés tere visszahat a szféroidra, amit az tovább polarizál.



2.2. ábra. L,F,D szféroidot jellemző paraméterek



2.3. ábra. E_S kifejezésből kapott elektromos tér összehasonlítása ponttöltés (E_m) és pont-dipólus (E_{pd}) elektromos terével.

Ahhoz, hogy meg tudjuk mondani milyen erős a kölcsönhatás a szféroid, és a minta felülete között, ismernünk kell a Q'_0 által a szféroidban keltett töltéseloszlást. Megmutatható, hogy egy tökéletes vezető szféroid válasza egy z_k helyen lévő Q_k töltésre helyettesíthető a szféroid két fókuszpontja között elhelyezett vonal menti töltéseloszlással [28]. Ez a töltéseloszlás egy sorozattal adható meg [13], mely sorösszeg erősen függ a Q_k töltésnek a szféroid hegyétől mért D távolságától. A sorösszeg megadja a teljes indukált töltésmennyiséget, és az alábbi alakban írható fel [6]:



$$Q_t = -Q_k \frac{\ln \frac{L+F+D}{L-F+D}}{\ln \frac{L+F}{L-F}}$$

$$(2.4)$$

2.4. ábra. Tökéletes vezető szféroidban indukált össztöltés (Q_t) , különböző Dtávolságok esetén D/R egységekben.

A 2.4 ábra mutatja az indukált össztöltést, különböző D távolságok esetén (a jó összehasonlítás végett D/R egységekben). Az egyes görbék különböző félnagytengely, és görbületi sugár értékeket mutatnak. Látható, hogy minél nagyobb az L/R arány, azaz minél kisebb R, L-hez viszonyítva, annál több töltést indukál a külső ponttöltés. Így az előző ponttal összevetve elmondható, hogy nem csak a szféroid által generált E_s térerősség nő kisebb R-ek esetén, hanem a mintában keltett tökürtöltés is nagyobb hatással van a szféroidra, azaz a tű-minta közeltér csatolás is erősebb.

A véges dipól modell mögött húzódó fő ötlet, hogy közelítsük a fenti vonalmenti töltéseloszlást egy ponttöltéssel, melyet egyszerűen $Q_i = gQ_t$ összefüggéssel adhatunk meg. Q_i pozícióját a fókuszpontban fixáljuk, mivel az elméleti számolások

tanulsága szerint itt a legnagyobb a töltéssűrűség, így az indukált töltés túlnyomó része itt összpontosul.

Egész eddig egy olyan szféroidról beszéltünk, ahol a az ellentétes $-Q_t$ töltésről nem vettünk tudomást. Ez a töltés azonban továbbra is része a rendszernek, és úgy oszlik el, hogy az szféroid felülete ekvipotenciális felület legyen. Ennek megfelelően a g faktort módosítani kell, [28] alapján, és figyelembe véve, hogy $R \ll 2L$, az indukált töltés ami részt vesz a közeltér kölcsönhatásban:

$$Q_i = -\left(g - \frac{R+D}{2L}\right)Q_k \frac{\ln\frac{4L}{R+2D}}{\ln\frac{4L}{L}}$$
(2.5)

Ez az indukált Q_i töltés mutatja a tű, és a minta közti kölcsönhatás erősségét, a dimenzómentes $\eta = Q_i/Q_0$ közeltér kontraszt faktoron keresztül. Ennek az aránynak a meghatározásához szem előtt kell tartani, hogy Q_i igazából két részből áll.

$$Q_i = Q_{i,0} + Q_{i,1} \tag{2.6}$$

Itt $Q_{i,0}$ a Q'_0 tükörtöltés által keltett monopólus, amíg $Q_{i,1}$ a saját Q'_i tükörtöltése által indukált töltés. Ezek jobb átláthatóságát a 2.5 ábrán mutatom be.

Az 2.5 egyenlet alapján felírhatunk egy egyenletrendszert $Q_{i,0}$, és $Q_{i,1}$ -re, amit megoldva megkaphatjuk Q_i -t, melyből az η közeltér kontraszt faktorra az alábbi kifejezés adódik:

$$\eta = \frac{Q_i}{Q_0} = \frac{\beta \left(g - \frac{R+H}{L}\right) \ln \frac{4L}{4H+3R}}{\ln \frac{4L}{R} - \beta \left(g - \frac{4H+3R}{4L}\right) \ln \frac{2L}{2H+R}}$$
(2.7)

Követező lépésként ki kell számolnunk a szórt E_{sca} térerősséget, $E_{sca} \propto p_{eff} = \alpha_{eff}E_0$. A szféroid effektív dipólusmomentuma megadható a $p_{eff} = p_0 + p_i$ alapján, ahol $p_0 = 2Q_0L$ a beeső tér által keltett dipólusmomentum, $p_i = Q_iL$ pedig a közeltér-kölcsönhatás által indukált dipólus.

Az előzőek alapján az effektív dipólusmomentumra az alábbi kifejezés kapható [1]:

$$\alpha_{eff} = \frac{p_{eff}}{E_0} = R^2 L \frac{\frac{2L}{L} + \ln \frac{R}{4eL}}{\ln \frac{4L}{e^2}} \left(2 + \frac{\beta \left(g - \frac{R+H}{L}\right) \ln \frac{4L}{4H+3R}}{\ln \frac{4L}{R} - \beta \left(g - \frac{4H+3R}{4L}\right) \ln \frac{2L}{2H+R}} \right)$$
(2.8)

Valójában azonban a tűt nem csak direkten a beeső fény világítja meg, hanem



2.5. ábra. Véges-dipól modellben számításba vett töltések elhelyezkedése a tű-minta rendszerben.

a minta felületéről származó visszaverődő fény is. Ezt az alábbi formában vehetjük figyelembe [27]:

$$E_{sca} \propto (1 + cr_p)^2 \alpha_{eff} E_0 \tag{2.9}$$

ahol r_p a p-plarizációjú fény Fresnel-reflexiós együtthatója, és c egy komplex szám ami a direkt és a visszavert nyaláb úthosszkülönbségét veszi figyelembe.

2.2.3. A modell paraméterei

Vessünk egy pillantást most a modell egyes paramétereire, és hogy mik is ezek. Ezek összegzése, és befolyásuk megfigyelése fontos, mind a kísérletekkel való összehasonlítás, mind a kísérletek esetleges optimalizálása szempontjából.

- 1. β : elektrosztatikus reflexiós tényező
- 2. H: tű-minta távolság
- 3. L: effektív szféroid hossz
- 4. R: szféroid görbületi sugara

5. g: a teljes indukált töltésmennyiség, és az ebből a közeltérkölcsönhatásban számottevő töltésmennyiség aránya

Ezek közül β -t meghatározza a vizsgált anyag dielektromos függvénye, H, illetve R pedig közvetlenül a mérés során meghatározhatók, g, és L értékét viszont máshogyan kell meghatározni.

Ezek a mérési modell eredményekre való illesztéséből határozhatók meg. Ennek menetéről a 2.5 fejezetben lesz szó. A meghatározás nehézségének ellenére ezek a paraméterek a tű geometriájára jellemző értékek. A *g* általában komplex szám, és képzetes értéke veszi figyelembe, hogy a tű nem tökéletes vezetőből készült. Az *L* effektív hossz szintén a tű geometriájára jellemző. Egy adott típusú szonda esetén ennek megfelelően elég egyszer meghatározni ezeket az értékeket, és a következőkben ezekkel lehet a számolásokat elvégezni. Az általan végzett mérések során NANO-WORLD ARROW-NCPt-50 típusú platinával bevont AFM tűket használtam, ezekre határoztam meg a fenti paramétereket.

2.3. Háttér-független detektálás

Az előző fejezetben bemutattam a tű és a minta kölcsönhatásának mechanizmusát. Láthattuk, hogy a megvilágítás, és a közeltér kölcsönhatás következtében a tű polarizálódik, és fényt bocsájt ki melyet detektálni tudunk a távoltérben. Sajnos azonban a a detektált fénynek csak egy nagyon kis része érkezik a közeltér szórásból. Gondoljunk csak bele, hogy $10\mu m$ beeső fény esetn egy közel $5\mu m$ diffrakciós foltban a tű hegyénél lokalizált közeltér kölcsönhatáshoz tartozó terület csak néhány 10 nm átmérőjű. A közeltér kölcsönhatásból származó szórt fényt jelölje (E_N) , ez a kisebb része a teljes szórt fénynek (E_T) . A számunkra nem kívánatos háttérnek (E_B) , több forrása is van: direkt fényszóródás a tűről, felületről visszaverődő fény, felületi egyenetlenségekből származő fényszórás. A direkt és a visszavert fény közti interferencia miatt állóhullámok jelennek meg a felülethez közel. Mivel a tű mindig a felületet követi, a függőleges pozíció az állóhullám mentén kissé változhat, ahogy a tű a mintát pásztázza. Ennek hatására a háttérszórás (E_B) változik a topográfia miatt, ami azt okozza, hogy a teljes mért intenzitásban $(I = E_T^2 = (E_B + E_N)^2)$ a megjelenik a felület befolyása. Ez mesterséges optikai kontrasztot okoz az s-SNOM képeken, amit a lehető leginkább szeretnénk elkerülni.

A fejlesztés elején mind az elméleti, mind a kísérleti cél ennek az elérése volt. Magasabb felharmónikuson való demoduláció, és pszeudo-heterodin detektálás kombinációja megfelelő hatásúnak bizonyult a háttérszórás elnyomása céljából [18][19]. Amíg a közeltér kölcsönhatás a tű-minta távolsággal gyorsan csökken, addig a háttér csak kissé változik abban az esetben, ha a távolság a tű sugarának a nagyságrendjébe esik. Ez alapján adódik a megoldás: mozgassuk periódikusan a tűt a minta felületéhez közel, rá merőlegesen, A amplitúdóval, ami a tű sugarának R nagyságrendjébe esik. Mivel a tű Ω frekvenciájú periódikus rezgést végez, így E_N , és E_B is periódikusan változnak az időben, és Fourier-sorba fejthetők:

$$E_N(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\Omega t} E_{N,n} = E_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\Omega t} \sigma_{N,n}, \text{ és}$$
(2.10)

$$E_B(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\Omega t} E_{B,n} = E_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\Omega t} \sigma_{B,n}$$
(2.11)

ahol az E_0 a beeső sugárzás térerőssége, illetve $\sigma_{N,n} = E_{N,n}/E_0$ és $\sigma_{N,n}/E_0$ az ún. szórási együtthatók. Megmutatható, hogy a $\sigma_{B,n}$ koefficiens gyorsan csökken $\sigma_{N,n}$ hez képest ha *n*-t növeljük [10]. Konkrétan ha a tű rezgési amplitúdója a beeső fény hullámhosszánál sokkal kisebb ($A \ll \lambda$), akkor $E_B(t)$ nagyon lassan változik egy periódus alatt ($2\pi/\Omega$) és $E_B(t)$ magasabb rendű felharmónikusainak együtthatói 1/n!szerint csökkennek [22]. Az egyes kísérletek megmutatták, hogy ez az additív (mivel intenzitásban E_B^2 szerepel) háttér infravörös fényre már a második felharmónikuson történő demoduláció esetén sem számottevő, illetve látható tartományban is n = 3esetig elég elmenni.

Mindennek ellenére a magasabb rendű felharmónikusokon végzett demoduláció sem képes teljesen eltüntetni a káros háttérszórásból származó fényt. Mivel a detektoraink intenzitást mérnek, így $I \propto |E^2|$ kifejezésben az additív E_B^2 tagot kiküszöböltük, de a vegyes szorzatból adódó tag még mindig tartalmazza E_B -t. Ezt az interferencia tagot habár elkerülni nem lehet, viszont megfelelő ún. pszeudoheterodin mérési módszerrel elhanyagolhatóra csökkenthető.

Ez egy interferometrikus eljárást takar, a referencia nyaláb szinuszos fázismodulációjára alapul, és a multiplikatív háttér teljes kiiktatását teszi lehetővé, miközben egyidőben tudjuk mérni a közeltér jel fázisát és amplitúdóját is. Mivel a referencia nyalábnak moduláljuk, és nem eltoljuk a fázisát, ezért nevezhetjük ezt "pszeudo"heterodin mérésnek [29]. A 2.6 ábra mutatja ezt az összeállítást.



2.6. ábra. (a) Mérési összeállítás, és (b) a detektorjel sematikus spektruma [11]

Ez lényegében egy Michelson interferométer, melynek egyik ágában a minta van, a másik ágban lévő tükör pedig piezoelektromos mozgatókkal meghatározott frekvencián rezegtethető.

Ahhoz hogy megértsük, hogy hogyan lehet visszaállítani a közeltér jelet, és hogyan lehet kivédeni a háttér interferenciát, elemezzük a detektor kimeneti spektrumát. A spektrum interferencia eredménye a fázismodulált referencia nyaláb:

$$E_R = k_e \rho e^{i\gamma \cos\left(Mt\right)} \tag{2.12}$$

és a teljes szórt hullám között $E_T = E_N + E_B$:

$$E_T(t) = E_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\Omega t} \sigma_{T,n}$$
(2.13)

Az M körfekvencia a referencianyaláb fázismodulációjának frekvenciáját adja meg, és γ a fázismodulációs mélység. A referencia hullám komplex reflexiós együtthatója $\rho = r_K e^{i\psi_R}$ ahol r_K a nagysága, és ψ_R a fáziseltolódás, ami esetünkben az átlagos úthossz különbséget mutatja a referencia- és mért hullám között. Annak érdekében, hogy megkapjuk a spektrális komponensek amplitúdóit, E_R Fourier-felbontása ismert kell legyen. Egy fázismodulált jel Fourier-felbontását az alábbi módon írhatjuk:

$$E_R = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \rho_m e^{imMt} \tag{2.14}$$

a ρ_m kifejtési együtthatók:

$$\rho_m = r_R J_m(\gamma) e^{i\psi_R + im\pi/2} \tag{2.15}$$

Itt J_m az m-ed rendű Bessel függvény.

Tehát E_T és E_R interferenciája következtében $\nu_{n,m} = n\Omega + mM$ frekvenciákon kapjuk a komponenseket. Ezt a 2.6 (b) ábrán is megfigyelhetjük, hogy a tű rezgéséből származó frekvenciakomponensek mellett megjelennek a tükör modulációjából származó oldalsávok.

A referencianyaláb nélkül a spektrum csak a tű oszcillációjának megfelelő $n\Omega$ frekvenciákat tartalmazza. Ezek azok a frekvenciák, ahol a mutiplikatív interferencia fellép. A referencianyalábbal mérve a multiplikatív háttér ugyanazon $\nu_{n,0} = n\Omega$ frekvenciákon lesz, de az oldalsávokban nem jelenik meg $\nu_{n,m} = n\Omega + mM$ frekvenciákon.

Másrészről a háttér eliminálása mellett lehetőségünk van egyidejűleg mérni a szórt fény fázisát és az amplitúdóját is. Ehhez vessünk egy pillantást a detektor jelre.

A detektor kimeneti jelet (u) a szórt fény (E_T) és a referencianyaláb (E_R) interferenciája által kapott sugárzás intenzitása adja:

$$u = k_U |E_T + E_R|^2 = k_u \left| \sum_{n = -\infty}^{\infty} \sigma_{T,n} e^{in\Omega t} + \sum_{m = -\infty}^{\infty} \rho_m e^{imMt} \right|^2$$
(2.16)

A $\nu_{n,m} = n\Omega + mM$ frekvencián demodulált $u_{n,m}$ amplitúdó tartalmazza a $c_{n,m}$ komplex együtthatót a $c_{n,m}e^{i(n\omega+mM)t}$ tagban, ha kifejtjük a bal oldalt. Felhasználva, hogy $|Z|^2 = ZZ^*$ látható, hogy a $c_{n,m}$ koefficiens $\sigma_{T,n}\rho^*_{-m}$ vagy $\sigma_{T,-n}\rho^*_m$ alakban írható. Mivel E_T és E_R is páros függvények, ezért $\sigma^*_{T,-n} = \sigma^*_{T,n}$, és $\rho^*_{-m} = \rho^*_m$. A detektált jel amplitúdója tehát:

$$u_{n,m} = k_u (\sigma_{T,n} \rho_m^* + \sigma_{T,n}^* \rho_m)$$
(2.17)

Behelyettesítve ρ_m -t a 2.15 kifejezés szerint, és kifejtve a komplex együtthatót $\sigma_{T,n} = s_{t,n} e^{i\varphi_{t,n}}$:

$$u_{n,m} = 2k_u r_R J_m(\gamma) s_{t,n} \cos(\varphi_{t,n} - \psi_R - m\pi/2)$$
(2.18)

Tehát az oldalsávoknak a változása arányos a komplex Fourier együttható valós, és a képzetes részével. A valós részt általában a páros m, a képzetes részt pedig páratlan m számú sávból szokták meghatározni. Következésképpen a komplex szórási együttható meghatározható két jel amplitúdójából $u_{n,m}$, és $u_{n,l}$ -ből:

$$\sigma_{T,n} = k_p \left(\frac{u_{n,m}}{J_m(\gamma)} + i \frac{u_{n,l}}{J_j(\gamma)} \right)$$
(2.19)

ahol $k_p = \frac{e^{i\psi_R}}{2k_u r_R}$ és $m \neq 0$ páros, l pedig páratlan egész szám.

A 2.19 kifejezés leegyszerűsödik, ha $J_m(\gamma)$ -t és $J_l(\gamma)$ -t megfelelő γ választásával egyenlővé tesszük. l = 1 és m = 2 esetére ennek a feltétele $J_1(\gamma) = J_2(\gamma)\gamma_{12} = 2.63$. Kísérletileg ilyen moduláció elérhető a referenciatükör $\Delta l_R = \frac{\gamma_{12}}{2} \frac{\lambda}{2\pi} \approx 0.21\lambda$ amplitúdójú mozgatásával. Így a szórási együttható az alábbi kifejezésre egyszerűsödik:

$$\sigma_{T,n} = \frac{k_p}{J_1(\gamma_{12})} (u_{n,2} + iu_{n,1})$$
(2.20)

Elegendő figyelembe venni, hogy a komplex amplitúdó $U_n \propto \sigma_{T,n}$ detektor kimeneti jellel.

$$U_n = u_{n,2} + iu_{n,1} \tag{2.21}$$

Végül kihasználva a magasabb harmónikuson való demoduláció előnyét, a háttérből származó $\sigma_{B,n}$ elhanyagolhatóan kicsivé tehető a teljes szórási koefficienshez képest. Ebben az esetben $\sigma_{T,n} = \sigma_{N,n} + \sigma_{B,n} \approx \sigma_{N,n}$, tehát a mért komplex U_n arányos a tiszta közeltér szórással. Az így kapott közeltér szórási koefficiens amplitúdója arányos a mért U_n modulusával, a fázis pedig az argumentumával.

Érdemes azonban megjegyezni, hogy habár elméletileg minél magasabb felharmónikusokat használunk, annál jobb minőségű közeltér jelet kapunk, ez a gyakorlatban nem teljesen igaz. A detektált jelben lévő zaj jelenléte meghatározza a még detektálható együtthatókat. Tapasztalataim szerint a negyedik felharmónikuson demodulált jel már nagyon a zajszint környékén van, így középinfravörös tartományban leginkább a másod, és harmadfelharmónikusok használhatók.

2.4. s-SNOM felépítése

Az előző fejezetben vázolt mérési technikák megvalósítása logikailag három fő részre osztja az s-SNOM berendezést. Ezt a három fő mudolt fogom tárgyalni a követkző alfejezetben, illetve ezek sematikus összeállítását mutatja a 2.7 ábra is.

A 2.7 képen látható egy s-SNOM berendezés sematikus rajza. A berendezés egyes részeire a következő alfejezetekben térek ki.



2.7. ábra. s-SNOM elrendezés sematikus ábrája. A bal oldali részen látható az AFM modul, mely a mozgatható mintatartóból, cantileverből, illetve a cantilever lapka behajlását mérő lézerből, és négyszegmenses detektorból. Jobb felén az ábrának az interferometrikus modul, és a detektor.

2.4.1. Atomerő-mikroszkóp

A mérési elrendezés atomerő-mikroszkóp részét a 2.7 ábra bal oldali része mutatja. Ez egyrészt áll egy piezoelektromos mozgatóból, amivel a mintát x, y, és z irányban tudjuk nanométeres pontosággal pozicionálni. Másik fontos elem a cantilever az alsó felén a tűvel. A cantilevert z-irányban Ω frekvenciával rezegtetjük 20-50nm-s amplitúdóval. Ezt az üzemmódot hívják "tapping" módnak.

A cantilever rezgési amplitúdóját a rá fókuszált lézernyaláb segtíségével észlelhetjük. A reflektált nyaláb egy négy szegmenses detektorra vetül, amellyel a nyaláb centrálistól való eltérését tudjuk detektálni, tehát a cantilever alaphelyzetétől való eltérését. Ezt mérve egy visszacsatolással vezéreljük a tű-minta távolságot, úgy, hogy ha a rezgési amplitúdó a beállított alá esik, akkor távolodunk a mintával, ha nő akkor bepig közelítjük a mintát. Felvéve a laterális pozíció függvényében a vertikális helyzetet, megkapjuk a minta felületének 3 dimenziós képét.

2.4.2. Megvilágítás

Ami megkülönbözteti igazán az s-SNOM-t az AFM-től, hogy egy plusz beiktatott lézer fényét fókuszáljuk a tű hegyéhez. A lézer fénye polarizálja a tűt, aminek eredményeképpen a tű szórt fényt emittál a tér minden irányába. A visszaszóródó fényt egy detektorral észleljük, mint az optikai jelet. A tű-minta kölcsönhatás megváltoztatja a szórt fény amplitúdóját és fázisát, így egy optikai térképet készíthetünk a mintáról. A mi esetünkben két hangolható kvantumkaszkád lézert használunk, melyek 955-1030 cm⁻¹ és 1330-1450 cm⁻¹ tartományban működnek. A fénynyaláb irányítására, fókuszálására és összegyűjtésére reflektív elemeket használunk. Ennek az az oka, hogy az IR sugárzás mellett használunk egy segéd látható lézert is amivel jusztírozni tudjuk az optikai rendszert. A reflektív elemekkel a látható HeNe lézerrel beállított rendszert alkalmazhatjuk az IR fényre is, mivel diszperzív elemek nem változtatják meg a fényutat.

2.4.3. Detektálás

Ahogy a 2.7 ábra jobb oldalán látható, a szórt fény detektálására interferometrikus elrendezést használunk. Ez egy Michelson interferométerre alapozott rendszer, ahol az egyik karban maga a minta van, ahonnan a szórt fény érkezik. A másik karban lévő referenciatükör pedig 0.21 λ amplitúdóval folytonosan mozgatható. Az egyik legfontosabb előnye ennek az elrendezésnek, hogy ilyen módszerrel a szórt jel amplitúdója, és a fázisa is kimérhető. A rezgő tű, illetve a fázismodulált referencia nyaláb interferenciája által létrehozott kimeneti jelet egy MCT (Higany-kadmiumtellurit) detektorral mérjük. Az MCT detektor ideális $\lambda \approx 10 \mu m$ hullámhossz esetén. Ebben a tartományban nagyon jó az érzékenysége, és gyors detektor is. A detektor feszültségét u(t) egy analóg-digitál koverter alaktja át. A felvett jelalakot számítógépen FFT algoritmussal elemezzük, és a demodulált jel $C_{n\Omega+2M}$, illetve $C_{n\Omega+2M}$ Fourier komponensekből állítható elő. Ezekből az amplitúdó, és a fázis is meghatározható valamely kívánt n-edik felharmónikus esetén:

$$s_n = \sqrt{|C_{n\Omega+M}|^2 + |C_{n\Omega+2M}|^2}$$
(2.22)

$$\varphi_n = \arctan \frac{|C_{n\Omega+M}|}{|C_{n\Omega+2M}|} \tag{2.23}$$

2.5. Modell összevetése a kísérletekkel

A 2 fejezetben bemutattam a közeltér kölcsönhatás leírására szolgáló két alapvető analitikus modellt. Az első alfejezetben (2.1) bemutatott pont-dipól modell azonban csupán a módszer alapjául szolgáló folyamat kvalitatív megértésében segít. Nem ad számot arról, hogy s-polarizációjú belépő fény esetén miért tűnik el a közeltér kölcsönhatásból származó jel, illetve az egyes felharmónikusokon mért eredményekben a kísérletekkel csak úgy kapunk egyezést, ha a geometrikai paramétereket változtatjuk, ami természetesen állandó a mérés során. Ilyen és ehhez hasonló okok miatt kellett tovább gondolni, és egy fokkal valósághűbb, de még analitikusan is leírható rendszerrel modellezni a tű-minta kölcsönhatást.

A modell továbbfejlesztése a (2.2) fejezetben bemutatott véges-dipól modellben teljesedett ki. Ez a modell a tapasztalatok szerint már kvalitatíve jellemzi a közeltér kölcsönhatást. Ebben a fejezetben ezt szeretném bizonyítani saját mérések és számolás alapján.

Első lépésként a számolások eredményei összevethetőek kell legyenek a méréssel. A mérés során nem közvetlenül a közeltér kölcsönhatásból származó jelet mérjük, hanem az erős háttér miatt magasabb rendű felharmonikus demodulációt, illetve interferometrikus heterodin detektálást használunk. A modellben viszont közvetlenül a kölcsönhatás erősségét kapjuk meg α_{eff} effektív polarizálhatóság képében, mivel $E_s \propto (1 + cr_p)\alpha_{eff}E_0$. Valahogyan tehát modelleznünk kell a detektálást is.

Mivel a tűt Ω frekvencián rezgetjük A amplitúdóval, ez azt jelenti, hogy a felület és a minta közti távolság időben harmónikusan változik. Így már egyszerű a megoldás α_{eff} kifejezésében lévő H paramétert, azaz, hogy milyen távol van a minta felülete a tű hegyétől, egyszerűen kicseréljük egy időfüggő tagra z = $(H + A(1 - \cos \Omega t))$. Sok időpillanatra kiszámolva α_{eff} értékét megkapjuk annak időbeli változását. Ezt Fourier-transzformálva kapjuk meg a spektrumot, ahol szépen láthatók is az $n\Omega$ frekvenciákon az egyes felharmónikusokhoz tartozó csúcsok, ahogy a 2.8 ábra is mutatja.

Ezt a spektrumot gyors Fourier transzformációval (FFT) állítottam elő, MAT-LABban implementálva a modellt. Innen nekünk az egyes felharmónikusoknál vett értékek kellenek. Ezt megtehetjük egy egyszerű programmal, amely megkeresi a csúcsokat az adatsorban, ám ennél effektívebb, ha a diszkrét Fourier-transzformációt csak a kívánt frekvencián végezzül el. Ehhez egy ún. Goertzel algoritmust használtam,



2.8. ábra. A véges-dipól modellból számolt közeltér jel teljesítmény sűrűség spektrumát láthatjuk az ábrán. A számolásnál $\Omega = 285 kHz$ -el rezgő tű esetét néztem, 3MHz mintavételezéssel. Szépen láthatóak az $n\Omega$ felharmónikusoknál megjelenő komponensek.

ami egy N adatpontból álló minta esetén sokkal gyorsabb, mint az FFT, amíg a meghatározni kívánt frekvenciakomponensek száma kisebb, mint $log_2(N)$. A fenti ábrát, illetve az utóbbi algoritmust használó MATLAB program a mellékletben található, furabra.m, illetve fdm_fit.m néven.

Az előbbi eljárást követve már össze tudjuk hasonlítani a mérést, és a modellből kapott eredményeket. Még néhány fontos dolog azonban hátra van. A mérés során a tűre és a mintára jellemző, illetve egyéb geometriai paramétereket meg kell találnunk. A tű egyes paramétereit a gyártó által megadott paraméterek alapján, illetve a topográfiai felbontásból tudjuk becsülni, nevezetesen R-a tű hegyébe beírt kör sugara akár elektronmikroszkópos felvételek alapján is megadható, és az A rezgési amplitúdó az AFM mérés során ismert (ezt a négyszegmenses érzékelő méri, ás változtathatjuk is). További paraméterek: $\beta = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)$ adott anyag esetén ismert, L a szféroid félnagytengelye fix geometriai adat, mely az adott tűre jellemző, de közvetlenül nem mérhető, és $g = g_r \exp ig_i$ komplex szám mely azt mondja meg, hogy a tűben indukált töltés mennyiségének mekkora része vesz részt a közeltér kölcsönhatásban. Mivel L és g nem mérhetők, ezeket a mérési adatokból kell illesztéssel megállapítani.

Olyan mérést végeztem el, melynek során a H tű-minta távolságot folyamatosan

növeltem, az így kapott görbe az ún. approach-curve. A jel-zaj viszony javítása végett felvettem 300 ilyen görbét, és belőlük átlagoltam. Az így kapott görbére illesztettem a modellt, szabadon hagyva az L,g, és R paramétereket. A teljes mérést Si felületen végeztem. A mérés és az illesztés eredményét a 2.9 képen láthatjuk, O2 azaz második felharmónikuson demodulált jelre, a értékeket a mérés illetve a számolás során is a z = 0 magassághoz normáltam:



2.9. ábra. 300 mérésből átlagolt approach curve mérési adatok (piros -o), és a végesdipól modell alapján illesztett görbe

Ezek alapján megkaptam a kívánt paraméterek értékét, melyeket a 2.1 táblázat tratalmaz:

| L [nm] | g_r | g_i | R [nm] | A [nm] |
|--------|-------|-------|--------|--------|
| 600 | 0.8 | 0.06 | 15 | 65 |

2.1. táblázat. Mérési eredményekre illesztett modell paraméterek O2 approach curve alapján.

Sikerült tehát meghatározni a modellhez szükséges paramétereket. Most már képesek vagyunk az egyes anyagok közeltérspektrumának a meghatározására, ehhez annyit kell tennünk, hogy a számolások során a megvilágítás frekvenciájának megfelelő dielektromos függvényértékekre kell kiszámolni a kívánt felharmónikuson demodulált jelet. Fontos megjegyezni, hogy a mérés és a számolás során is optikai kontrasztról beszélünk tehát szükség van egy referenciára, amihez normáljuk a vizsgált anyagon mért jel értékeket. Ehhez olyan szubsztrát célszerű, aminek nem változik a dielektromos függvénye az infravörös tartományban. Ilyen hordozónak kiváló az arany, illetve a szilícium is, az általunk használt hullámhossz tartományban.

A cél elsősorban, hogy meg tudjuk becsülni, hogy bizonyos optikai tulajdonságokkal rendelkező anyagok milyen közeltér kontrasztot mutatnak, és a közeltér-jel spektrális változása hogyan viszonyul az anyag dielektromos függvényében történő változáshoz, azaz hogy jelennek meg a képeinken az egyes rezonanciavonalak.

Ehhez a SiO_2 -t választottam, mivel erős fononrezonanciája van az infravörös tartományban 1150 cm⁻¹ környékén. A dielektromos függvény értékét internetes adatbázisból sikerült beszereznem [25]. Az alábbi 2.10 ábra mutatja a számunkra releváns tartományban a dielektromos függvényt. Sajnos lézereink limitált száma, és hangolhatósága miatt, csak az ábrán bejelölt kis tartományokban tudjuk ellenőrizni majd a számolt értékeket.



2.10. ábra. Az ábrán a SiO_2 dielektromos függvényének valós (kék), illetve képzetes részét (piros) láthatjuk. A függőleges besatírozott tartományok a két rendelkezésre álló lézer által lefedhető tartomány.

Az előbb említett MATLAB-ban implementált modell kódjait könnyen át lehet írni, hogy minden ϵ értékre meghatározza az amplitúdót és a fázist. A 2.1 táblázatban meghatározott értékek mellett elvégeztem Si és SiO_2 esetén is a számolásokat. Ezekből normált amplitúdó, és fázis értékeket számoltam. Fontos kitérni rá, hogy normálás során igazából $E_{sca,SiO_2}/E_{sca,Si} = \sigma_{sca,SiO_2}E_0/\sigma_{sca,Si}E_0$ műveletet végezzük el, és mivel $\sigma = se^{\varphi}$ komplex szám, így a nomrált amplitúdó és fázis:

$$s_{norm} = s_{SiO_2}/s_{Si} \tag{2.24}$$

$$\varphi_{norm} = \varphi_{SiO_2} - \varphi_{Si} \tag{2.25}$$

A számolás eredményeit az alábbi 2.11, és 2.12 ábrákon láthatjuk. Jól látszik, hogy $\beta = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)$ alapján hasonló függvénymenetet várunk. Ott a legnagyobb a közeltérjel amplitúdója, ahol a dielektromos függvények alapján, β értéke a legnagyobb, nevezetesen ahol például az ϵ_1 előjelet vált, ha eltekintünk ϵ_2 -től akkor is $\epsilon_1 = -2$ esetén $\beta = 3$, míg Si esetén $\beta \cong 0.85$. A fázis változását már nehezebb intuitívan megbecsülni, de észrevehető, hogy ott a legnagyobb, ahol a dielektromos függvény képzetes része megnő.



2.11. ábra. SiO_2 O2 (másodharmónikus) közeltér amplitúdó változása a beeső fény hullámhosszának függvényében Si felülethez normálva.

Ezután elvégeztem a méréseket a mintán. A vizsgálandó mintát az MFA Mikrotechnológiai és Félvezető Karakterizáció Osztályától Fekete Zoltán révén kaptam, melyen Si szeleten 100nm magas SiO_2 szigetek kaptak helyet. A Si/SiO_2 határon 10 X 10 μm , illetve 2.5 X 2.5 μm területű képeket vettem fel 250 X 250 pixel felbontással. Több hullámhossz esetén is elvégeztem a mérést. A minta topográfiai



2.12. ábra. SiO_2 O2 (másodharmónikus) közeltér fázis változása a beeső fény hullámhosszának függvényében Si felülethez normálva.

képét a vizsgált területen a 2.13 ábra mutatja. Az AFM úgy van kalibrálva, hogy az 1 nV megfelel 1nm z-irányú változásnak.

Szemléltetés képpen bemutatok néhány, a mérés során készült közeltér képet is. A 2.14 ábra három különböző hullámhosszúságú fény esetén mutatja a közeltér kontraszt képet. A mérés során fellépnek hibák, mérési műtermékek, melyek a műszer egyes konstrukció elemeinek tökéletlenségeiből, illetve egyéb külső zavaró forrásokból is származhatnak. Ezen hibák nagy részét szoftveresen ki lehet küszöbölni a kapott képekből. A jó összehasonlítás érdekében a Gwyddion nevű pásztázószondás módszerekhez legelterjedtebben használt ingyenes szoftvert használtam az egyes képi hibák javítására, illetve a Si felülethez normálva skáláztam át a mért értékeket, és a színskálán is ugyan azt a mértéket használtam, hogy jól lehessem szemmel is látni, hogy az optikai kontraszt a két anyag között egyre csökken.

A mért adatokat a 2.2 táblázatban foglaltam össze. Az egyes képeken a Si és a SiO_2 oldalon is 80 X 240 pixel méretű területekre átlagoltam a pixel értékeket, átlagot, és szórást számolva. Szükséges esetekben, ha valamilyen drift lépett fel mérés közben, Gwyddion-ban korrigáltam a képeket. A 2.2 táblázat a modellben kapott értékeket, és a mérések ezektől való eltérését is mutatja, illetve ezeket ábrázoltam a 2.15 ábrán is. Jól látható, hogy a mérés és a számolás hibahatáron



2.13. ábra. SiO_2 minta topográfiája. 1nV megfelel 1nm változásnak. Magasabb rész a SiO_2 , alacsonyabb pedig a Si.



2.14. ábra. O2 Optikai kontraszt kép különböző hullámszámú megvilágvilágítás esetén. Si felülethez normálva. Az 1100 a képeken 1.1-nek felel meg.

belül jó egyezést mutat.

| | Mé | érés | Modell | Eltérés |
|----------------|------------|-------------------|------------|---------|
| $\nu[cm^{-1}]$ | $s_{O2,n}$ | $\Delta s_{O2,n}$ | $s_{O2,n}$ | δ |
| 970 | 0.7211 | 0.1886 | 0.6528 | 0.0483 |
| 980 | 0.7713 | 0.1243 | 0.7104 | 0.0431 |
| 990 | 0.7841 | 0.0513 | 0.7705 | 0.0096 |
| 1000 | 0.8464 | 0.2482 | 0.8311 | 0.0108 |
| 1010 | 0.9265 | 0.1904 | 0.8982 | 0.0200 |

2.2.táblázat. Mérési eredmények, azok relatív hibái, modellből kapott értékek, és a kettő közötti relatív hiba



2.15. ábra. SiO_2 O2 közeltér jel mérésből (körök és keresztek), és véges-dipól modell alapján végzett számolások szerint (folytonos kék vonal). A mérési és az elméleti adatok hibahatáron belül jól egyeznek egymással.

3. Nano-objektumok vizsgálata

Az előző fejezetekben láttuk, hogy hogyan lehet a tű-minta-fény kölcsönhatást elméleti úton leírni, illetve a kísérletekkel sikerült kvalitatív egyezést találni a végesdipól modell esetén. Az eddig bemutatottak a lehető legegyszerűbb minta geometriára vonatkoztak, ez azonban nem aknázza ki az s-SNOM felbontásbeli lehetőségeit teljesen. Ha a vizsgált közelítőleg sík minta anyagi inhomogenitást mutat (pl. FET tranzisztorról készült keresztmetszet) és az egyes anyagi fázisok mérete 2-3 tűhegynyi méretű, akkor ott az egyes fázisok felett pásztázva a tűt leírható a köztük lévő kontraszt az eddig vizsgált modellel. Ha viszont olyan struktúrákat vizsgálunk ahol a megfigyelni kívánt rész a tűhegynél kisebb vagy vele közel megegyező méretű, és például a felületen adszorbeált molekula, nanorészecske, ilyenkor ki kell egészíteni a modellt a nano-objektum közeltér szórásával. Nyilván a felbontás növelésével az a cél, hogy minél kisebb objektumokat tudjuk optikailag jellemezni. A legegyszerűbb esetben a vizsgált objektumok, nagyon kis méretű gömb alakú részecskék, melyek valamilyen felületen vannak adszorbeálva. Ebben a fejezetben a véges dipól-modellnek ilyen sík felület-nanogömb-tű rendszerre való kiterjesztését fogom vázlatosan vizsgálni, implementálva a modellt paraméter vizsgálatokat végzek az általunk használt SNOM eszközre, majd megpróbálom összevetni a számolások eredményét a mi infrastruktúránkkal végrehajtott kísérletek kimenetelével.

3.1. Kiterjesztett véges-dipól modell

A kiterjesztett véges-dipól modell fő vonala, hogy leírjuk a tű-részecske-szubsztrát közti kölcsönhatást a véges-dipól modellre alapozva. Itt a megvilágított tűt, Q_0 és $-Q_0$ töltések által létrehozott dipólussal közelítettük, melyek a tű két ellentétes pontjában helyezkednek el, hogy azt a 3.1 képen is láthatjuk. A tű, és sík felület közeltér kölcsönhatásának modellezése céljából a mintához közelebbi monopólus terét vettük figyelembe, azaz Q_0 -t. Ez a fajta leírás, mint láttuk kvantitatív egyezést eredményez, a valóság, és a modell között.

Annak érdekében, hogy hasonló modellt alkothassunk, mely még egy gömb alakú részecskét is tartamaz, az alábbi közelítéseket kell tennünk:

• Tű geometriája: hasonlóan a véges-dipól modellhez a tű itt is egy tökéletes vezető szféroid, melyet félnagytengelyének nagyságával (L), és a hegybe írt



3.1. ábra. (a) Tű-részecske-szubsztrát rendszer sematikus rajza. (b) a rendszert leíró dipólusok, és pont-dipólusok sematikus rajza.

gömb sugarával (R) paraméterezünk.

- Részecske geometriája: A részecskét egy gömbbel közelítjük, és a gömb középpontját a tűt helyettesítő szféroid nagytengelyének vonalában helyezzük el a tű alatt.
- Beeső fény hullámhossza (λ): Annak érdekében, hogy feltehessük, hogy a beeső fényt lehet homogén elektromos térként kezelni, a hullámhossznak jóval nagyobbnak kell lennie, mint a rendszer karakterisztikus méretei (L, R, r). A gyakorlatban ez a limit $\lambda \cong 3\mu m$ -t jelent.
- E_0 térerősség iránya merőleges a felületre.
- A részecske mint gömb a kölcsönhatás szempontjából p_0 pont-dipólussal helyettesíthető, melyet a gömb közepében helyezünk el.

Az említett Q_0 -t, és p_0 -t közvetlenül a külső tér generálja, így ezek a közeltér kölcsönhatástól függetlenek. Az anyagfüggő optikai kontrasztot az extra polarizáció okozza, ami a tű-részecske-szubsztrát kölcsönhatásából származik. A modell ezt a plusz polarizáltságot a lehető legkevesebb indukált monopólussal, és dipólussal próbálja meg leírni. Az eredményt a 3.2 ábra foglalja össze, ahol a piros pontok az indukált monopólusokat, a kék nyilak pedig a dipólusokat jelzik.

A köveketkezőkben a levezetések teljessége nélkül szertném bemutatni hogyan tudjuk az ábrán látott modellt megkapni, és hogyan tudjuk segítségével megkapni a számunkra információt hordozó közeltér kontraszt faktort.

Először is azt kell vizsgálnunk, hogy hogyan válaszol a részecskét leíró gömb, és a tűt leíró szféroid homogén elektromos térben (1), külső ponttöltés terében (2), illetve külső pont-dipólus terében (3). Mint említette a külső tér hatását a gömbben keltett p_0 pont-dipólussal, a szféroidban pedig egy Q_0 töltéssel írjuk le. Ezek a külső tér hatására létrejövő töltések további töltésátrendeződést okoznak a tűben, és a részecskében is. Éppen ezért vizsgáljuk a fenti eseteket.

Először nézzük meg hogyan tudjuk közelíteni a gömb válaszát. Az elektrosztatikus számolások arra mutattak [16], hogy a fenti három esetben a gömb elektromos tere helyettesíthető egy megfelelő helyen z_{ind} elhelyezett p_{ind} pont-dipólussal. A három esetet a 3.1 táblázat foglalja össze.

Hasonlóan összefoglalható (3.2 táblázat) az egyes esetekben a vezető szféroid válasza. A táblázatban azért szerepel négy eset, mert egy külső pont-dipólra adott



3.2. ábra. Tű-részecske-szubsztrát rendszert leíró töltések elhelyezkedése.

| # | Külső töltés | Indukált | Arányuk (ind/ext) | Töltés helye |
|---|--------------|-----------|--|-----------------------------|
| 1 | E_{ext} | p_{ind} | $rac{\epsilon_k-1}{\epsilon_k+2}r^3$ | $z_{ind} = 0$ |
| 2 | Q_{ext} | p_{ind} | $-\frac{\epsilon_k - 1}{\epsilon_k + 2} \frac{r^3}{(r+d)^2}$ | $z_{ind} = \frac{r^2}{r+d}$ |
| 3 | p_{ext} | p_{ind} | $\frac{\epsilon_k - 1}{\epsilon_k + 2} \frac{2r^3}{(r+d)^3}$ | $z_{ind} = \frac{r^2}{r+d}$ |

3.1. táblázat. Gömb válasza különböző külső hatásokra. Minden esetre megadva a külső (okozó) töltés, és az indukált töltések arányát (4. oszlop), és az indukált tölés helyét (gömb középpontjától számolva)(5. oszlop). r-részecske sugara, ϵ_k részecske dielektromos függvényének értéke a méréshez használt hullámhossznál, d-részecske, és külső töltés közti távolság a gömb felületétől számolva.

elektromos terét a szféroidnak egy ponttöltéssel, és egy pont-dipólussal írhatjuk le közelítőleg legegyszerűbben [22].

| # | Külső töltés | Indukált | Arányuk (ind/ext) | Töltés helye |
|---|--------------|-----------|---|---|
| 1 | E_{ext} | Q_{ind} | $-R^2 \frac{2\frac{L}{R}\log\frac{R}{4eL}}{\log\frac{4L}{R}} - 1$ | $z_{ind} = -(L - R)$ |
| 2 | Q_{ext} | Q_{ind} | $-\left(g-rac{R+d}{2L} ight)rac{\lograc{4L}{R+2d}}{\lograc{4L}{R}}$ | $z_{ind} = -\left(L - fR(1 - \exp\frac{-2d}{R})\right)$ |
| 3 | p_{ext} | Q_{ind} | $-\left(g-\frac{R+d}{2L}\right)\frac{2}{(r+2d)\log\frac{4L}{R}}$ | $z_{ind} = -\left(L - fR(1 - \exp\frac{-2d}{R})\right)$ |
| 4 | p_{ext} | p_{ind} | $\frac{2f \exp \frac{-2d}{R} \log \frac{4L}{R+2d}}{\log \frac{4L}{R}}$ | $z_{ind} = -\left(L - fR(1 - \exp\frac{-2d}{R})\right)$ |

3.2. táblázat. Szféroid válasza különböző külső hatásokra. Minden esetre megadva a külső (okozó) töltés, és az indukált töltések arányát (4. oszlop), és az indukált tölés helyét (szféroid középpontjától számolva)(5. oszlop). R-szféroid sugara, L félnagytengely hossza, d-tű, és külső töltés közti távolság a szféroid hegyétől számolva, f-dimenzió nélküli paraméter, g-a teljes indukált töltés azon hányada, mely a tű hegyétől számított R + d távolságon belül van

Ezen általános kifejezések segítségével kifejthetjük a tű-részecske-szubsztrát rendszert közelítő töltések helyét, és értékét. Kezdjük a tű hatásával a részecskére. A véges dipól-modell közelítéseit használva, a külső tér hatására a tűt helyettesítő szféroidban Q_0 , és Q_{ind} töltés jön létre, $Z_0 = h + 2r + H + R$, illetve $Z_{ind} =$ h + 2r + H + R/2 helyen. Ennek a két töltésnek a hatására a részecskében a 3.1 táblázat szerinti második esetnek megfelelően a d = H + R távolságban lévő Q_0 töltés p_1 pont-dipólust indukál $z_1 = z_{ind} + r + h$ helyen. Hasonlóan Q_{ind} is indukál egy pont-dipólust p_1 -hez nagyon közel. Annak érdekében, hogy csökkentsük a modellben szereplő dipólusok számát a Q_{ind} töltés által generált pont-dipólus helyét z_1 -el közelítjük, és járulékát hozzá adjuk p_1 -hez.

Természetesen a részecskének ilyen szintű polarizációja hatással van a tűre. Igy a p_1 pont-dipólus a szféroidban P_1 pont-dipólust indukál Z_1 magasságban a 3.2 táblázat négyes esetének megfelelően $d = H + r - z_{ind}$ távolsággal. Emellett p_1 még egy ponttöltést is generál, melynek járulékát Q_{ind} -hoz adjuk. Ehhez hasonlóan p_0 is kelt egy P_2 dipólust, illetve egy ponttöltést, melynek járulékát ismét csak Q_{ind} -hoz adjuk. Az indukált P_1 , és P_2 dipólusok szintén visszahatnak a részecskére, ebben egy-egy dipólust indukálnak melyeket p_0 , és p_1 -hez adunk.

A tű, és a részecske kölcsönhatását kitárgyalva még meg kell néznünk a szubsztrát szerepét is. Hasonlóan az eddig tárgyalt modellekhez a felület szerepét itt a tűben, és a részecskében keltett tükörtöltések, és tükördipólusok írják le. Ezek $p_{0m}, p_{1m}, P_{1m}, P_{2m}, Q_{0m}$, és Q_{indm} . A valódi, és tükörképek közötti összefüggést a $Q' = -\beta Q$, illetve $p' = \beta p$ alakban írhatjuk.

A szubsztrátban keltett tükörtöltések elektromos tere tovább polarizálja a tűrészecske rendszert. A lehető legegyszerűbb leírás kedvéért p_{1m} , P_{1m} , P_{2m} , Q_{0m} , és Q_{indm} hatására létrejövő dipólusokat a részecske közepén lévő p_0 dipólushoz adjuk hozzá. Ennek hatására p_{0m} azaz p_0 tükör dipólusa is nagyon erős lesz, így hatása a részecskére nagyon fontos. Az általa indukált p_2 dipólus $z_2 = h + r - z_{ind}$ helyen található. Hogy az új dipólus miatt megjelenő töltések száma ne tegye bonyolulttá a leírást, a p_{2m} tükördipólus által keltett pont-diólust p_2 -höz adjuk hozzá.

Utolsó lépésben a szubsztrát tűre gyakorolt hatását kell megnéznünk. Ismét, ahogy az előzőekben is a minél kevesebb dipólus megtartása a cél. Ennek megfelelően a kiválasztott dipólus/monopólus által keltett töltések a pontos pozíciójukhoz legközelebb eső már létező dipólushoz/monopólushoz adódnak hozzá. Ezen és fenti megfontolások alapján felírhatunk egy lineáris egyenletrendszert, melynek megoldásából megkaphatjuk a rendszer p_{eff} effektív dipólusmomentumát, ami definiálja az effektív polarizálhatóságot:

$$\alpha_{eff} = \frac{p_{eff}}{E_0} \tag{3.1}$$

mely végül megszabja a közeltér jel mértékét az s-SNOM mérésben. Ezt az egyenletrendszert a 3.2 egyenletben adtam meg:

$$P_{1} = p_{1} \cdot C_{17}$$

$$(3.2)$$

$$P_{2} = p_{0} \cdot C_{26} + p_{2} \cdot c_{28} + p_{0m} \cdot C_{26m} + p_{1m} \cdot C_{27m} + p_{2m} \cdot C_{28m}$$

$$P_{3} = P_{1m} \cdot C_{31m} + P_{2m} \cdot C_{32m} + P_{3m} \cdot C_{33m}$$

$$Q_{0} = E_{0} \cdot U_{40}$$

$$Q_{ind} = p_{0} \cdot B_{56} + p_{1} \cdot B_{57} + p_{2} \cdot B_{58} + Q_{0m} \cdot A_{54m} + Q_{indm} \cdot A_{55m} + P_{1m} \cdot B_{51m} + P_{2m} \cdot B_{52m} + P_{3m} \cdot B_{53m} + p_{0m} \cdot B_{56m} + p_{1m} \cdot B_{57m} + p_{2m} \cdot B_{58m}$$

$$p_{0} = E_{0} \cdot u_{60} + P_{2} \cdot b_{62} + P_{3} \cdot b_{63} + P_{1m} \cdot B_{61m} + P_{2m} \cdot b_{62m} + P_{3m} \cdot b_{62m} + Q_{0m} \cdot b_{64m} + Q_{indm} \cdot a_{65m} + p_{1m} \cdot b_{67m}$$

$$p_{1} = P_{1} \cdot b_{71} + Q_{0} \cdot a_{74} + Q_{ind} \cdot a_{75}$$

$$p_{2} = p_{0m} \cdot b_{86m} + p_{2m} \cdot b_{88m}$$

$$P_{1m} = P_{1} \cdot \beta$$

$$P_{2m} = P_{2} \cdot \beta$$

$$Q_{0m} = -Q_{0} \cdot \beta$$

$$Q_{indm} = Q_{ind} \cdot \beta$$

$$p_{0m} = p_{0} \cdot \beta$$

$$p_{1m} = p_{1} \cdot \beta$$

$$p_{1m} = p_{1} \cdot \beta$$

Az egyenletrendszerben az egyes konstansok a 3.1, és 3.2 táblázatokban szereplő arányok kifejezései a megfelelő távolságok behelyettesítésével. A nagybetűk a 3.2, a kisbetűk pedig a 3.1 táblázat egyes eseteit jelzik. u, a, b az 1,2,3 eset, illetve U, A, B, C az 1,2,3,4 lehetőséget jelőlik a táblázatból. A konstansok indexeiben az első szám az indukált töltés sorszámát jelzi, a második szám pedig az okozó külső töltés sorszámát jelöli, ahol az egyes sorszámok a 3.3 táblázatban vannak összefoglalva.

Ezek alapján a megoldásokból az effektív dipólus-momentum megadható a $p_{eff} = -2Q_0L - Q_{ind}L + P_1 + P_2 + P_3 + p_0 + p_1 + p_2$ alakban. Észrevehető, hogy a tükördipólusok nem lettek az effektív polarizáció kifejezésében számba véve. Ez

| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
|----------|----------|----------|------------|----------|----------|-----------|-------|----------|---------------|----------|
| | E_0 | P_1 | P_2 | P_3 | Q_0 | Q_{ind} | p_0 | p_1 | p_2 | |
| 0m | 1m | 2m | ı (| 3m | 4m | 5m | | 6m | $7\mathrm{m}$ | 8m |
| E_{0m} | P_{1m} | P_{2r} | $n \mid l$ | D_{3m} | Q_{0m} | Qindr | n 1 | o_{0m} | p_{1m} | p_{2m} |

3.3. táblázat. Az egyes tükördipólusok, és tükörtöltések indexelése

azért van, mert ezek csak virtuális jellegűek, a szubsztrát hatását segítik leírni, de valójában nem sugároznak [22].

Egy ilyen egyenletrendszer megoldható analítikusan, azonban a megoldás hossza és bonyolultság miatt én a numerikus megoldásra szorítkoztam, melyet MATLABban végeztem el, a megírt MATLAB fájlokat a melléklet tartalmazza efdm_r.m, illetve efdm_d.m néven a bennünk szereplő meghívott függvények .m fájljaival együtt.

3.2. Modell és mérés összehasonlítása

Ahhoz, hogy bármit is mondhassunk a fenti modell helyességéről, azt mindenképpen mérésekkel kell validálnunk. Ennek érdekében itt a fejezet bevezetőjében röviden átismétlem, hogy mit is mérünk, és milyen fizikai mennyiségeket tudunk összehasonlítani.

Az s-SNOM mérés tehát egy Ω frekvenciával rezgő tű által szórt E_{sca} elektromos térerősség mérésére alapul. A a tű-minta rendszernek a beeső E_0 térerősségre adott válasza arányos a rendszer effektív polarizálhatóságával (α_{eff}), mely fontos információt hordoz a minta dielektromos tulajdonságairól. Sajnos azonban E_{sca} közeltér kölcsönhatásból származó része súlyos háttérszórással van terhelve, mely elnyomja a közeltér jelet, illetve topográfiától függő optikai kontrasztot eredményez [24],[19],[23]. Az interferometrikus detektálás és a detektorjel $n\Omega$ (n > 1) frekvencián történő demodulációja lehetővé teszi ennek a nem kívánatos háttérnek a kioltását. A referencianyaláb fázismodulációjának további előnye, hogy a jel amplitúdója, és fázisa szimultán, egyidejűleg mérhető.

Az elméleti modellben a demoduláció a számolt jel $E_{sca} = E_{sca}[z(t)]$ Fourier dekompozíciójával vehető figyelembe

$$E_n = s_n e^{i\varphi} \ (1 + cr_p)^2 \alpha_{eff,n} E_0 \tag{3.3}$$

ahol $z(t)=A(1-\cos\Omega t)$ a tű harmónikus rezgőmozgását írja le, és az $(1+cr_p)^2$

faktor az indirekt megvilágítást írja le 2.9

Az s-SNOM mérés során kapott amplitúdó, és fázis képekből relatív információt kapunk, mivel mindig egy referencia anyagon kapott közeltérjel értékével normáljuk a képeket, ami általában a szubsztrát. Egy nanorészecske relatív amplitúdója ennek megfelelően

$$\frac{s_n}{s_{n,ref}} = \frac{(1+cr_p)^2 \alpha_{eff,n}}{(1+cr_{p,ref})^2 \alpha_{eff,n,ref}}$$
(3.4)

A normálásra azért is szükség van, mert a mérési elrendezés aktuális beállításai a beeső nyaláb intenzitásán, illetve a detektor felé való veszteségek nyomán erősen befolyásolják a mért detektorjel abszolút értékét. Ezen tényezők miatt célszerű ha a mérés során a szubsztrát, illetve a mérés tárgya is egy képen van. Nanorészecskék esetén feltehető, hogy $c = c_{ref}$, és $r_p = r_{p,ref}$, mivel az indirekt megvilágítás nagyrésze a szubsztrátról érkezik.

A modell validálását SiO_2 felületen adszorbeált arany nanogömbökön végeztem el. A mintát Dr. Deák András (MFA Fotonika osztály) csoportja biztosította. A minta javarészt 10-19 nm átmérőjú nanogömböket tartalmazott. Ez a minta alkalmas arra hogy megvizsgáljuk, mekkora gömböket tudunk még az optikai képeken megfigyelni. Ennek a vizsgálata nagyon fontos, mert már a modellből is látható, hogy a generált dipólusok mérete, és helye függ a vizsgált nanorészecske sugarától.

A 2.5 fejezetben már láttuk, hogy a SiO_2 közeltér szórása erősen változik az infravörös tartományban. Ez alapján vizsgálható, hogy milyen hatása van a szubsztrátnak a tű-részecske-szubsztrát rendszerben. Ezt vizsgáltam két lehetséges hullámszám esetén amikor a lézereink által elérhető tartományban a legkisebb, illetve a legnagyobb a közeltér amplitúdó jel értéke. Névlegesen $\nu_{min} = 1360 cm^{-1}$, és $\nu_{max} =$ $1025 cm^{-1}$ esetén a szubsztrát dielektromos állandójának értéke $\epsilon_{min} = 1.009 + 0.017i$, és $\epsilon_{max} = 7 + 7i$. Fontos megjegyezni, hogy a mérés során a részecske és a szubsztrát között látott látszólagos közeltér kontrasztot nem biztos, hogy a részecske okozza. Képzeljük magunk elé a 2.9 ábrán látott görbét. Ez nagyon jól szemlélteti, hogy a tű, és a szubsztrát távolságával gyorsan csökken a közeltér szórás mértéke. Ha a részecskénk a közeltér szórásban csak nagyon gyengén vesz részt, azaz a benne keltett dipólusok nagyon gyengék, akkor a mért érték gyakorlatilag abból származik, hogy a részecske fölött a tű a szubsztráttól d = 2r távolságban van, így az ott felvett közeltér érték egyszerűen az approach curve adott magasságon felvett számértéke. Ennek alapján kézenfekvő, hogy a részecske közeltér szórását az "approach curve"- től való eltérésével jellemezhetjük.

A kiterjesztett véges-dipól modell alapján elvégeztem a számolást a két fent említett hullámszám esetén, és az eredményeket a 3.3 ábrán mutatom be.



3.3. ábra. O2 közeltér amplitúdó különböző méretű részecskék esetén (piros), és O2 approach curve (kék), az x tengelyen a szubsztrát-tű távolság van feltűntetve (d = 2r)

Mindegyik ábrán az egyes görbéket a d = 0 távolság esetén számolt értékhez normáltam. Jól látható, hogy egyre nagyobb gömbök esetén egyre inkább elválik egymástól a két görbe. Az is szemmel látható, hogy a nagyon gyengén szóró szubsztrát esetén a részecskék óriási különbséget okoznak a rendszerhez adva. Ebből elsőre az a következtetés vonható le, hogy érdemes minél gyengébb szubsztrátot választani, azonban ez a gyakorlatban sajnos nem így van. A szóban forgó esetben a számolások szerint egy 20 nm-es részecske jelenléte a szubsztrát szórásához képes huszonötször akkora értéket okoz, azonban a szubsztrát által szórt jel annyira gyenge, hogy még ennek ilyen fokú erősödése ellenére is a zajszint alatt marad a közeltér szórásból származó detektálható jel. A kísérletek arra mutattak, hogy célszerű az elérhető legerősebben szóró szubsztrátot használni, ami esetemben azt jelenti, hogy a lézereket úgy kell beállítani, hogy az adott hullámhosszon a SiO_2 a lehető legnagyobb jelet adja. Ez az egyik kvantumkaszkád lézer által elérhető tartomány legszélét jelenti méghozzá az $1025cm^{-1}$ -t.

A minta topográfiai képét mutatja a 3.4 ábra.



3.4. ábra. Au nanogömbök SiO_2 felületen, a műszer úgy van kalibrálva, hogy 1nV=1nm

A mérés során fázisban nem találtam eltérést a részecskék és a szubsztrát között azonban az amplitúdó képben O2, és O3 esetén is szingifikáns változás figyelhető meg a gömbök, és a szubsztráton kapott jel között. A 3.5a és 3.5b ábrákon a nyers amplitúdó, és fázis képeket mutatom be.

A képeken látható, hogy az egyes arany gömbök közepén mért optikai amlitúdó más értéket vesz fel, mint a szélüknél. A széleken látható anomáliák sem ugyanolyanok a gömbök körül. Ezen anomáliáknak számos oka van. Az első legkézenfekvőbb,



(b) O3 optikai közeltér amplitúdó (nyers adatok) [μV]

3.5. ábra. O2 és O3 optikai közeltér amplitúdó képek (nyers adatok) $[\mu m]$

a szélek elsötétedése, amely annak tudható be, hogy a tű a részecske széle felé közeledve már hamarabb elemelkedik a szubsztráttól, minthogy az közvetlenül a tű alatt lenne, így ezeken a pontokon gyakorlatilag az approach görbe adott topográfiai magasságon felvett értékét mérjük. Másik fontos kiváltó oka ezen mérési műtermékeknek, hogy mikor a tű eléri a részecske oldalát, abban a pillanatban rezgési amplitúdója hirtelen lecsökken, mivel közelebb találja magát a felülethez, és az elektronikus visszacsatolás sebességétől függően valamennyi időt igénybe vesz, amíg a piezoelektromos mozgató annyira elemeli a minta felületétől a tűt, hogy az amplitúdó a szabályzott értékre növekedjen. Hasonló folyamat zajlik le amikor a tű a részecskéről lefelé tart. Hirtelen megnő az amplitúdó, amíg a piezo mozgató újra vissza nem közelíti a mintához a tűt. Az elméleti számolásokból kiderül, hogy a tű rezgésének amplitúdója is befolyásolja a közeltér amplitúdó értékét. Ennek hatása jelenik meg a részecskék szélén. Ezeken kívűl a tű rezgésének a fázisa is változik amikor az egyes anyagokat pásztázzuk. Ezeket a jelenségeket bizonyítja a 3.6a, és 3.6b kép, ahol a tű rezgésének az amplitúdóját, illetve fázisát ábrázoltam.



3.6. ábra. Mechanikai amplitúdó, és fázis képek: Au nanogömbök SiO_2 felületen.

Következő lépésként elemezni kell a részecskék közeltér jelét figyelembe véve az említett anomáliákat. Ezt a feladatot a képek pixelenkénti kiértékelésével végeztem el. Először a topográfiai magasság szerint kell válogatni a pixelek között. A szubsztrát egyenetlenségeinek kiküszöbölése végett első lépésben eldobtam azokat a pixeleket, melyek magassága kisebb, mint 7 nm. Következő feladatként a mechanikai amplitúdó értékek közül meg kell határozni, hogy miket tartunk meg, és miket hagyunk el. Ehhez egy részecske mentén vonalprofilt felvéve néztem meg, hogy mennyire változik meg az amplitúdó egy átlagosnál valamivel kisebb nanogömb esetén. A kapott profilt a 3.7 ábra mutatja.



3.7. ábra. Au nanogömbön mért mechanikai amplitúdó profil

A profil alapján csak az 1.005 < A < 1.02[mV] között lévő pixeleket tartottam meg az eddig megmaradtak közül. Ezután hasonlóan jártam el a fázis esetén is. A profilvonalat a 3.8 ábra jeleníti meg. Ebben az esetben, mivel a gömbnek magának is nagyobb a mechanikai fázis értéke, mint a szubsztrátnak (eltérő anyagúak), csak minimum értéket állapítottam meg miszerint azokat a pixeleket tartom meg ahol a fázis $\phi > 1.07$.



3.8. ábra. Au nanogömbön mért mechanikai fázis profil

A fel nem használandó pixeleket megtalálva a hozzájuk tartozó optikai amplitúdó értékeket kinuláztam az O2 és O3 optikai képeken, majd ábrázoltam őket a topográfiai magasságuk szerint az elméleti görbékkel együtt. Az ehhez szükséges programot szintén MATLAB-ban készítettem el, mely a mellékletben **gombok.m** néven található. Az eredmény másodharmónikus demoduláció esetén (O2) a 3.9 ábrán látható.



3.9. ábra. Au nanogömbökre végzett számolt görbék, és a kiértékelt pixelek. Ytengelyen a normált közeltér-szórási amplitúdó, X-tengelyen pedig a tű-szubsztrát távolság nanométerben. Mindegyik görbe esetén a (d = 0) távolságnál felvett értékhez normáltam.

Látható hogy, adott tű-minta távolsághoz nagyon nagy szórással tartozik több amplitúdó érték is. Ahhoz, hogy jobb képet kapjuk átlagolnunk kell az egyes távolságokra a mért pontokat. Ehhez szintén MATLAB függvényt írtam (melléklet nanoatlag.m), mely egyenlő intervallumokra osztja a tű-szubsztrát távolságot, és az egyes tartományokban átlagot, és szórás számol a benne található adatpontokra. A kapott eredményeket O2 (másodharmónikus), és O3 (hardmadik harmónikus) közeltér amplitúdókra a 3.10 ábra mutatja.

Az ábrán megfigyelhető, hogy hibahatáron belül jól egyeznek a mérési pontok, és a számolt görbék. Fontos megjegyezni, hogy a mért O2 közeltér amplitúdókhoz tartozó értékeket el kellett tolni egy offset értékkel, mivel a másodharmónikus demodulált jelben még megtalálható némi háttérszórás, mely egy konstanssal eltolja az értékeket.

Mindezek alapján elmondható, hogy a kiterjesztett véges-dipól modell a rengeteg közelítés mellett kvantitatíve jellemzi az s-SNOM mérés során kapható eredményeket,



3.10. ábra. Au nanogömbök SiO_2 felületen közeltér amplitúdó görbéi a tű-szubsztrát távolság függvényében. A folytomos vonalak a számolt görbék, a pontok (.) a mért pixel értékek, illetve a körök (o) a mérési pontokból átlagolt értékek szórással együtt.

így alkalmas a mérések előtti előzetes becslésekre, illetve paraméter vizsgálatokra.

4. Szerves molekulák vizsgálata

4.1. Szén nanocsövek vizsgálata

A szénnek, mint kémiai elemnek jól ismert módosulatai a grafit, a gyémánt. Az utóbbi évtizedekben új módosulatokat is felfedeztek, mint például a fullerének és a szén nanocsövek. A szén nanocsövek hengeres formájú hosszúkás nanostruktúrák. Származtathatóak egy atomi réteg grafit sík (grafén) feltekeréséből. A grafitsík hatszöges rácsot alkotó, sp^2 hibridállapotú szénatomokból áll. Annyiféle szén nanocső létezik, ahányféle-képpen képzeletben kivághatunk, és feltekerhetünk egy grafén síkot. Ehhez definiáljunk egy $\vec{c} = n\vec{a_1} + m\vec{a_2}$ vektort. A \vec{c} vektor kezdő és végpontját egymásra illesztjük, képzeletben így kapjuk a nanocsövet. Ezt a vektort nevezzük kiralitási vektornak, és nagysága a nanocső kerületével egyezik meg. Az $\vec{a_1}$ és $\vec{a_2}$ egymással 60°-t bezáró egységvektorok n, m szorzói egyértelműen azonosítják a kapott nanocsövet (4.1 ábra).

Egyes (n, m) számpárok esetén speciális típusú és tulajdonságú nanocsöveket kaphatunk. Ha n = m, akkor ún. "karosszék" típusú nanocsöveket kapunk, m = 0esetén pedig "cikk-cakk" nanocsöveket. Az első esetben vannak olyan szén-szén kötések melyek merőlegesek a nanocső tengelyére, és tartalmaznak tükörsíkot a cső tengelyével párhuzamosan, a második estben pedig olyan kötések vannak, melyek azzal párhuzamosak. A köztes esetekben ún. királis nanocsöveket kapunk. Érdemes



4.1. ábra. Grafitsík feltekerésének módja, a és szén nanocsövek.

megjegyezni, hogy eddig az ún. egyfalú nanocsövekről beszéltünk, de léteznek többfalú csövek is, ám dolgozatomban ezekkel nem foglalkoztam, így nem térnék ki rájuk érdemben.

Egy szén nanocső szerkezete (kiralitása és átmérője) egyértelműen meghatározza a vezetési tulajdonságait. A nanocsövek legérdekesebb tulajdonsága, hogy a szerkezetüktől függően lehetnek fémes és félvezető tulajdonságúak is, méghozzá egy nanocső akkor félvezető, ha $n - m \neq 3l$, ahol l egész szám. Tehát a karosszék nanocsövek mind vezetők [26],[20]. Meg kell jegyezni, hogy ez csak egy durva közelítés, és csak a görbületi effektusok elhanyagolásával igaz [14]. A 4.2 ábrán látható egy karosszék, illetve cikk-cakk nanocső energiasáv diagrammja és az ebből származtatható állapotsűrűség görbe.



4.2. ábra. Fémes, és félvezető nanocsö energiasáv képe és állapotsűrűség diagramja.[30]

Az egyes elektron állapotok között átmenetek jöhetnek létre, melyeket az átme-

netnek megfelelő energiájú külső elektromágneses tér gerjeszthet. Az egyes átmenetek dielektromos formalizmussal leírhatók. Ezek az átmenetek megjelennek az elnyelési spektrumban abszorpciós csúcsokként, tehát optikai úton információ nyerhető a nanocsövek típusáról, és elektromos tulajdonságairól.

A körülményektől függően az egyfalú szén nanocsövek összeállhatnak van der Waals-erők által összetartott kötegekké, de lehetnek izolált csövek is. Ezt szemlélteti a 4.3 ábrán látható transzmissziós elektronmikroszkópos kép.



4.3. ábra. Transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel egyfalú szén nanocsövekből álló kötegről [7]

A 4.2 ábrából láthatóan a fémes és félvezető csövek átmenetei különböző frekvencián vannak, így az optikai spektrumok alapján felismerhetők. Hagyományos infravörös mikroszkópokkal a diffrakciós limit okozta kis térbeli felbontás miatt, azonban nem tudjuk megkülönböztetni őket, illetve azért sem, mert egy átlag mintában a kötegek vegyesen tartalmaznak fémes és félvezető csöveket. Ehhez különleges mintákra van szükség, amik vagy csak félvezető, vagy csak fémes csöveket tartalmaznak [21]. Megfelelő minták esetén, ahol tudjuk, hogy a kötegek biztosan egyfajta nanocsöveket tartalmaznak az s-SNOM berendezés felbontás beli tulajdonságainak köszönhetően alkalmas lehet az egyes kötegek megkülönböztetésére. A munkám során ennek a lehetőségét vizsgáltam. Először félvezető, majd fémes egyfalú nanocsöveken végeztem méréseket, majd ezen eredmények tanulságait alkalmaztam a vegyes minta esetén.

A szén nanocsöveknek típusok szerint számos optikai abszorpciós spektrum beli eltérésük van, melyet kihasználhatunk megkülönböztetésükre, azonban a rendelkezésünkre álló lézerek keskeny spektrális hangolhatósága miatt limitálva vannak a lehetőségeink. Az alacsony frekvenciákon megjelenő ún. Drude csúcs, mely a szabad töltéshordozók gerjesztéséből számazik, és az 1000 cm^{-1} körül hangolható lézer tartományába esik, megfelelő különbséget mutat a fémes, és félvezető nanocsőminták megkülönböztetéséhez. A 4.4 ábrán jól látható a különbség a fémes, és félvezető nanocsövek esetén. Az ábrán jól látható, hogy az 1400 cm^{-1} körüli tartományban, ahol a másik lézerünk működik a különbség sokkal kisebb, így érdemes inkább 1000 cm^{-1} környékén mérni.



4.4. ábra. Optikai nanocső minták optikai vezetősképessége, S - félvezető, M - vezető, R - vegyes minta. [12]

4.1.1. Minta készítés

A mérések elvégzéséhez megfelelő minták készítésére volt szükség. A szén nanocsövek szubsztrátra való felviteléhez vákuum szűréses technikát használtunk, melynek kidolgozása Dr. Pekker Áron nevéhez fűződik [3]. A mérendő mintákhoz a *NanoIntegris*[21] által előállított nagy tisztaságú, szétválasztott fémes, illetve félvezető egyfalú szén nanocső (SWNT) oldatból szűrtük le a hordozóra szánt nanocső réteget. A nanocsövek nem jó oldahatóságúak, ezért felületaktív anyag segítségével tartják őket az oldatban.

A rétegnek megfelelően vékonynak kellett lennie ahhoz, hogy egyedi, és ne egymáson sűrűn lévő kötegeket kapjuk.

Első lépésként ultrahangos rázó berendezésben 30 percig rázattuk az oldatot, hogy az esetleges vastagabb kötegekbe összeállt csövek szétváljanak kisebb kötegekké. A szűrőpapír mérete és a kívánt rétegvastagság alapján egyszerű geometriai és koncentráció becslés útján $125 \,\mu l$ nanocső oldat, $1 \,m l$ vízzel való higítása adódott a legcélszerűbbnek.

Ezután vákuum szűréssel az oldatból a nanocsöveket szűrőpapírra szűrtük le. Majd száradni hagytuk. Száradás után a szűrőpapírből a megfelelő méretű darabot kivágva, majd pár csepp etanol jelenlétében határozottan a szubsztrát felületére fordítottuk. A nem kívánatos szűrőpapírt ezután forró acetonos fürdőben oldottuk le, mely után a felületen csak a nanocső réteg maradt.

Ilyen minták készültek fémes, félvezető, illetve a két oldatot 1 : 1 arányban kevert mintából. Minden esetben a szétválasztott mintákból indultunk ki. A két oldat keverésével elérhető, hogy a létrehozott mintáben lévő kötegek csak fémes, vagy csak félvezető nanocsövekből álljanak.

4.1.2. Nanocsövek s-SNOM mérése

4.1.3. Félvezető nanocső minta

Elsőként a félvezető nanocső mintán (S95) végeztem el a méréseket. A felületen a nanocső kötegek sűrűn helyezkednek el, így első feladatként megfelelő területet kellett találni a mintán, ahol az egyes kötegek jól elkülönülnek, és a szubsztrát is megfelelő méretben látszik, hogy a normáláshoz megfelelő számú pixelt tudjak mintavételezni. Egy ilyen területnek a topográfiai képét mutatja a 4.5 ábra.

A képen látható, hogy sokféle méretű nanocső köteg található a mintában. Célszerű a lehető legkisebb még jól mérhető köteg kiválasztása, mert minél kevesebb mennyiségű nanocsövet szeretnénk megmérni. A gyártó által megadott adatok szerint az oldatban az egyedi nanocsövek átmérője 1.2 nm - 1.7 nm között van, így egy 5 nm-es köteg néhány nanocsövet tartamaz. Ezen területről készült közeltér amplitúdó-, és fázisképek a 4.6 képen vehetők szemügyre, emellett a képeken látható profilvonalak mentén felvett értékek a 4.7 ábrán láthatók.

Az amplitúdó képben jól megfigyelhetők még az 5nm méret körüli kötegek is.



4.5. ábra. S
95 félvezető nanocső minta topográfiai képe. A képen az
 $1\,nV=1\,nm$



4.6.ábra. S
95 mintán mért normált amplitúdó és fázis kép. Minden esetben a Si felület
hez normáltam az értékeket.



4.7. ábra. S95 félvezető minta O3 optikai képein felvett amplitúdó, és fázis profilvonal

| d $[nm]$ | $s_{O3,norm}$ | $\varphi_{O3,norm}$ |
|----------|---------------|---------------------|
| 6 | 0.8 | 0.0575 |

4.1. táblázat. Félvezető nanocső mintán mért normált amplitúdó, és fázis értékek

Ahogy a profilvonalon látjuk, melyet egy 6nm közeli kötegen vettem fel, a normált amplitúdó értéke 0.8 környékén van, mely egyértelműen a köteg közeltér szórásából származó érték, mivel a szimulációk, és a mérések szerint is az "approach curve" értéke 5nm tű-minta távolság esetén már 0.5 alá csökken. A fázis képen jól látható, hogy nagyon erős fázisbeli változást nem látunk a mintán a szubsztráthoz képest, mindössze nagyon csekély a változás. A félvezető mintán (S95) 6nm köteg estén mért értékeket a 4.1 táblázatban foglaltam össze.

4.1.4. Fémes nanocső minta

Ezután elvégeztem a méréseket a fémes nanocső mintán is (M95). Először bemutatom a minta topográfiai képét, mely egy hasonló méretű (5nm) köteget tartalmaz, mint a félvezető esetén vizsgált.

A fenti 4.8 ábrán látható profilvonal mentén felvett topográfiai értékek jól beazonosítható az 5nm átmérőjű kis köteg.

Az alábbi 4.10, és 4.11 ábrák az előző méréshez hasonlóan az optikai képeket, és a rajtuk kiértékelt profilvonalakat mutatják.

Már a képek alapján is, de a profilvonalak alapján egyértelműen látható, hogy amplitúdóban nem sok különbség tapasztalható a fémes, és a félvezető nanocsövek között, viszont fázisban nagy eltérést tapasztalhatunk. Ez jó összhangban van a



4.8. ábra. M
95 fémes nanocső minta topográfiai képe. A képen az
 $1\,nV=1\,nm$



4.9. ábra. 4.8 ábra (1.) profilvonala. A képen az $1\,nV=1\,nm$



4.10.ábra. M
95 mintán mért normált amplitúdó és fázis kép. Minden esetben a Si felüle
thez normáltam az értékeket.



4.11. ábra. M95 fémes minta O3 optikai képein felvett amplitúdó, és fázis profilvonal

| d $[nm]$ | $s_{O3,norm}$ | $\varphi_{O3,norm}$ |
|----------|---------------|---------------------|
| 5 | 0.7 | 0.3464 |

4.2. táblázat. Fémes nanocső mintán mért normált amplitúdó, és fázis értékek

fémes minta nagyobb optikai vezetőképességével, ahogy azt a 4.4 ábrán is láthattuk.

Ezen mérés során mért értékeket a 4.2 táblázatban foglaltam össze.

A két mérés alapján, látva a fázisbeli különbséget, elmondható, hogy a fémes, és félvezető nanocsövek egyértelműen megkülönböztethetők a közeltér fázis információ alapján.

4.1.5. Vegyes nanocső minta

Az előző két alfejezetben bemutatott mérések eredményei alapján tehát képesek lehetünk az s-SNOM műszer segítségével szén nanocső kötegeket megkülönböztetni aszerint, hogy fémes, avagy félvezető típusúak.

Ehhez a méréshez vezető, és félvezető típusú nanocsöveket tartalmazó oldatokból 1:1 arányban kevertünk össze egy vegyes oldatot (SM jelzésű minta), ultrahangos rázóban nem kezeltük, nehogy a szétvált kötegek vegyesen álljanak újra össze.

Az eredményeket az előzőekhez hasonlóan közlöm, először a topográfiával kezdve. Fontos, hogy találjunk olyan kötegeket, melyek hasonló átmérőjűek, mivel ezeket lehet érdemben összehasonlítani az optikai képeken a mérethatás fellépése miatt.

A topográfia alapján sikerült két közel azonos méretű nanocső köteget találni. Az ezeken felvett vonalprofilokat a 4.13 ábra mutatja. Jól látható, hogy mindegyik 5nm körüli átmérővel rendelkezik.

Az alábbi 4.14, és 4.15 ábrák az előző mérésekhez hasonlóan az optikai képeket, és a rajtuk kiértékelt profilvonalakat mutatják.

A képeken is látható, de a profil vonalakból egyértelműen kiderül, hogy a közeltér amplitúdó értékben nincs különbség a két nanocső köteg között, azonban fázisban mérhető különbséget kapunk az egyes nanocső kötegek között. Ez a képen látható több köteg esetére is elmondható. Van olyan köteg mely átmérőben kisebb, mégis sokkal erősebb fázis jelet kapunk, mint nagyobb átmérőjű rokonától.

Tehát megállapíthatjuk, hogy az s-SNOM mérés alkalmas szén nanocső kötegek típusának megkülönböztetésére. Ezek a mérések még csak kezdeti jellegűek, a pontosabb megállapításokhoz további mérésekre lesz szükség, illetve egy, az arany



4.12. ábra. SM vegyes nanocső kötegeket tartalmazó minta topográfiai képe. A képen az $1\,nV=1\,nm$



4.13. ábra. 4.12 ábra (1.) és (2.) profilvonala. A képen az $1\,nV=1\,nm$



4.14.ábra. SM vegyes (keverék) mintán mért normált amplitúdó és fázis kép. Minden esetben a Si felülethez normáltam az értékeket.



4.15. ábra. SM kevert minta O3 optikai képein felvett amplitúdó, és fázis profilvonalak

nanogömböknél használt, de fejlettebb kiértékelési eljárást is meg kell valósítani a pontosabb azonosítás érdekében. Minden esetre ez a példa jól bizonyítja, hogy mennyi potenciál rejtőzik az s-SNOM mérési módszerben, és az eddig elért eredmények jó ugródeszkát jelenthetnek további bonyolultabb rendszerek méréséhez.

5. Összefoglalás

Az infravörös spektroszkópia nagyon elterjedt, és széleskörűen használt optikai módszer anyagok összetételének, szerkezetének tanulmányozására. Minden előnye mellett azonban alkalmazhatóságát limitálja az infravörös fény nagy hullámhossza miatti térbeli felbontási limit.

Egy, a közelmúltban megvalósított mérési eljárás, a pásztázó közeltér spektroszkópia megoldást nyújthat ennek a problémának a kiküszöbölésére. Ez a módszer egy megvilágított, fém bevonatú tű hegyénél létrejövő jól lokalizált erős elektromágneses tér, ún. optikai közeltér, és a minta kölcsönhatásából származó szórt fény által szerez információt a minta optikai tulajdonságairól.

A módszer az atomerő-mikroszkópia és az infravörös spektroszkópia kombinációja, mellyel 50 nm alatti térbeli felbontással határozható meg a minták kémiai összetétele. Ezt a közelmúltban megvalósított módszert széleskörűen alkalmazták különféle anyagok vizsgálatára, kezdve a biológiai alkalmazástól egészen a grafénben keltett plazmonok vizsgálatáig.

A módszer összetettsége, és a kölcsönhatás bonyolultsága miatt nehéz egyszerű becsléssel megjósolni, vagy kiértékelni a mérés során kapott eredményeket. Munkám során körüljártam a módszer megvalósítását lehetővé tevő mérési eljárásokat, hogy jobban megértsem a műszer működését. Emellett vizsgáltam a kölcsönhatás leírására szolgáló analitikus modelleket egyszerűbb, és összetettebb minták esetén, majd a modellek alapján elméleti számolásokat végeztem Si/SiO_2 mintára, illetve SiO_2 felületen adszorbeált arany nanogömböket tartalmazó mintára. A mérések alapján validáltam a megalkotott modelleket, melyek jó egyezést mutatnak a mért értékekkel.

Munkám utolsó részében a tapasztalataimra támaszkodva az s-SNOM módszer alkalmazhatóságát vizsgáltam félvezető, és fémes szén nanocsövek megkülönböztetéséhez. A mintákat vákuum szűréses eljárással készítettem nagy tisztaságú nanocső oldatból. A méréseket elvégeztem csak fémes nanocsöveket tartalmazó mintára, és csak félvezető típusúakat tartalmazóra is. Az optikai fázisképben kapott egyértelmű különbség azt bizonyítja, hogy megkülönböztetésük lehetséges a módszer segítségével. Ezt fémes, és félvezető nanocső kötegeket vegyesen tartalmazó mintán is bizonyítottam. A mérések alapján a mintán belül egyértelműen azonosíthatóak a fémes, és félvezető kötegek, 4nm-es átmérőjű nanocső kötegek esetén is. Tudomásunk szerint ez az első eset, hogy optikai módszerrel ilyen kis méretű minták elektromos tulajdonság szerinti azonosítása elvégezhető.

A munkám során szerzett tapasztalatok lehetővé teszik, hogy a jövőben az s-SNOM méréseket kiterjesszük nanocső és grafén alapú nanoszerkezetek vizsgálatára is.

Hivatkozások

- N. Ocelic A. Cvitkovic and R. Hillenbrand. Analytical model for quantitative prediction of material contrasts in scattering-type near-field optical microscopy. *Opt. Exp.*, 15(14):8550–9565, 2007.
- [2] A. Harootunian A. Lewis, M. Isaacson and A. Murray. Development of a 500 a spatial resolution light microscope. i. light is efficiently transmitted through lambda/16 diameter apertures. *Ultramicroscopy*, 13:227, 1984.
- [3] K. Kamaras A. Pekker. Wide-range optical studies on various single-walled carbon nanotubes: Origin of the low-energy gap. *Phys. Rev. B*, 84(075475):1– 8, 2011.
- [4] C. Licoppe A. Piednoir and F. Creuzet. Imaging and local infrared spectroscopy with a near field optical microscope. *Opt. Commun.*, 129:414, 1996.
- [5] G. Binning and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. Surf. Sci., 126:236– 244, 1982.
- [6] N. Calander and M. Willander. Theory of surface-plasmon resonance opticalfield enhancement at prolate spheroids. J. Appl. Phys., 92(9):4878–4884, 2001.
- [7] T.W. Chamberlain and A.N. Khlobystov. Personal communication. University of Nottingham.
- [8] P. Huie D. V. Palanker, D. M. Simanovskii and T. I. Smith. On contrast parameters and topographic artifacts in near-field infrared microsopy. J. Appl. Phys., 88:6808, 2000.
- [9] W. Denk D.W. Pohl and M. Lanz. Optical stethoscopy: Image recording with resolution lambda/20. Appl. Phys. Lett., 44:651, 1984.
- [10] R. Hillenbrand and F. Keilmann. Optical oscillation modes of plasmon particles observed in direct space by phase-contrast near-field microscopy. *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, 73(3):239–243, 2000.
- [11] R. Hillenbrand and F. Keilmann. Pseudoheterodyne detection for backgroundfree near-field spectroscopy. Appl. Phys. Lett., 89(101124):1–3, 2006.

- [12] B.A. Pataki Zs. Szekrenyes K. Kamaras H.M. Tohati, A. Pekker. Bundle versus network conductivity of carbon nanotubes separated by type. *Eur. Phys. J. B*, 87(126):1–6, 2014.
- [13] G. Dassios I. V. Lindell and K. I. Nikoskinen. Electrostatic image theory for the conducting prolate spheroid. J. Phys D, 34:2302–2307, 2001.
- [14] M. Kertesz G. Sun R. H. Baughman H. Kuzmany J. Kurti, V. Zolyomi. Individualities and average behavior in the physical properties of small diameter single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 42(5-6):971–978, 2004.
- [15] D. J. Nesbitt J. L. Bohn and A. Gallagher. Field enhancement in apertureless nearfield scanning optical microscopy. J. Opt. Soc. Am. A-Opt. Image Sci. Vis., 18(12):2998–3006, 2001.
- [16] John David Jackson. Klasszikus elektrodinamika. Typotex, 2004.
- [17] B. Knoll and F. Keilmann. Electromagnetic field in the cutoff regime of tapered metallic waveguides. Opt. Commun., 162:177, 1999.
- [18] B. Knoll and F. Keilmann. Enhanced dielectric contrast in scattering-type scanning near-field optical microscopy. Opt. Commun., 182(4-6):321–328, 2000.
- [19] S. Patane M. Labardi and M. Allegrini. Artifact-free near-field optical imaging by apertureless microscopy. Appl. Phys. Lett., 77(5):621–623, 2000.
- [20] J. W. Mintmire and C. T. White. Universal density of states for carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 81:2506, 1998.
- [21] NanoIntegris. Single/ multi-walled carbon nanotube solutions and powders. http://www.nanointegris.com/en/about-our-products.
- [22] N. Ocelic. Quantitative Near-field Phonon-polariton Spectroscopy. PhD thesis, Technical University Munich, 2007.
- [23] G. Bachelier P. G. Gucciardi and M. Allegrini. Far-field background suppression in tip-modulated apertureless near-field optical microscopy. *Journal of Applied Physics*, 99(12):124309, 2006.

- [24] M. Allegrini J. Ahn M. Hong S. Chang W. Jhe S. C. Hong P. G. Gucciardi, G. Bachelier and S. H. Baek. Artifacts identification in apertureless near-field optical microscopy. *Journal of Applied Physics*, 101(6):303, 2007.
- [25] M. N. Polyanskiy. Refractive index database. Technical report, http://refractiveindex.info (accessed Feb. 29 2015).
- [26] G. Dresselhaus R. Saito and M. Dresselhaus. Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Press, 1998.
- [27] M. B. Raschke and C. Lienau. Apertureless near-field optical microscopy: Tipsample coupling in elastic light scattering. *Appl. Phys. Lett.*, 83(24):5089–5091, 2003.
- [28] D. V. Redzic. An electrostatic problem a point-charge outside a prolate dielectric spheroid. Am. J. Phys., 62(12):1118–1121, 1994.
- [29] M. Vaeziravani and R. Toledocrow. Phase-contrast and amplitude pseudoheterodyne interference near-field scanning optical microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 62(10):1044–1046, 1993.
- [30] L. C. Venema. Electronic structure of carbon nanotubes. PhD thesis, Delft University, 1999.
- [31] J. Wessel. Surface-enhanced optical microscopy. J. Opt. Soc. Am. B, 2(1538):1538–1541, 1985.
- [32] H. F. Hamann Y. C. Martin and H. K. Wickramasinghe. Strength of the electric field in apertureless near-field optical microscopy. J. Appl. Phys., 89(10):5774– 5778, 2001.

```
fdm_fit.m:
function y=fdm_fit(x,L,gr,gi,R,A,n,eps)
Fs = 10e3; %sampling frequency
N=13000; %# of samples
t = (0:N-1)/Fs;
omega=261; %tip oscillating frequency
yy=zeros(length(t),length(x));
tic
for ii=1:length(x)
h=x(ii)+A.*(1-cos(2*pi*omega.*t));
yy(:,ii)=fgfit(h,L,gr,gi,eps,R);
end
f = n * omega;
indx = round(f/Fs*N) + 1;
X = goertzel(yy,indx);
amp=abs(X);
phase=unwrap(angle(X));
toc
normamp=amp(1);
y=amp/normamp;
y=y';
   fgfit.m:
function yy=fgfit(x,L,gr,gi,eps,R)
beta=(eps-1)/(eps+1);
e=exp(1);
g=gr*exp(gi*1i);
```

```
yy=R.^2.*L.*(2.*L./R+log(R./(4.*e.*L)))./(log(4*L./(e.^2))).*
```

```
(2+(beta.*(g-(R+x)./L).*log(4*L./(4.*x+3.*R)))./(log(4*L/R)
-beta.*(g-(4.*x+3.*R)./(4*L)).*log(2*L./(2.*x+R))));
```

end

```
furabra.m:
```

```
omega=285;
time=0:0.0003:20;
alpha=zeros(1,length(time));
A=45; %tip vibrating amplitude
z=A; %average distance between tip and sample
R=25; %tip radius
L=300; %tip spheroid half major axis length
gr=1.2; gi=0.06;
eps=12;
%Fourier transform input parameters
L_fur=length(alpha);
T=abs(time(2)-time(3));
Fs=1/T;
NFFT = 2^nextpow2(L_fur); % Next power of 2 from length of y
f_axis = Fs/2*linspace(0,1,NFFT/2+1);
x=A.*(1-cos(2*pi*omega.*time)); %x(t) tip rezonating
yy=fgfit(x,L,gr,gi,eps,R); %calculate alpha_eff from finite dipol model
YY=furspektrum(yy,L_fur,NFFT);
plot(f_axis,YY(1:length(f_axis)))
  dipol_model.m:
function [alpha_eff]=dipol_model(H,r,R,L,f,g,h,E0,epsk,eps)
%distance for the sphere/spheroid
```

```
d2=H+f*R*(1-exp(-2*(H+h+2*r)/R));
d3=H+R/2;
```

```
d4=H+R;
d5=d3;
d6=H+r;
d7=H+r-((r<sup>2</sup>)./(r+H+R));
d8=H+r+(r<sup>2</sup>)./(2*(h+r));
d1=H+f*R*(1-exp(-2*d7/R));
```

```
d9=2*r+H+2*h+f*R*(1-exp(-2*d7./R));
d10=2*r+H+2*h+f*R*(1-exp(-2*(H+h+2*r)./R));
d11=2*r+H+2*h+R/2;
d12=2*r+H+2*h+R;
d13=d11;
d14=H+3*r+2*h;
d15=H+3*r+2*h+(r^2)./(r+H+R);
d16=H+3*r+2*h-(r^2)./(2*(h+r));
```

```
%multiplicative coeffincients in the linear equation system
C17=spheroid_C(g,f,R,L,r,d7);
C26=spheroid_C(g,f,R,L,r,d6);
C28=spheroid_C(g,f,R,L,r,d8);
C26m=spheroid_C(g,f,R,L,r,d14);
C27m=spheroid_C(g,f,R,L,r,d15);
C28m=spheroid_C(g,f,R,L,r,d16);
C31m=spheroid_C(g,f,R,L,r,d9);
C32m=spheroid_C(g,f,R,L,r,d10);
C33m=spheroid_C(g,f,R,L,r,d11);
U40=spheroid_U(R,L);
B56=spheroid_B(g,f,R,L,r,d6);
B57=spheroid_B(g,f,R,L,r,d7);
B58=spheroid_B(g,f,R,L,r,d8);
A54m=spheroid_A(g,f,R,L,r,d12);
A55m=spheroid_A(g,f,R,L,r,d13);
B51m=spheroid_B(g,f,R,L,r,d9);
B52m=spheroid_B(g,f,R,L,r,d10);
```

```
B53m=spheroid_B(g,f,R,L,r,d11);
B56m=spheroid_B(g,f,R,L,r,d14);
B57m=spheroid_B(g,f,R,L,r,d15);
B58m=spheroid_B(g,f,R,L,r,d16);
u60=sphere_u(epsk,r);
b62=sphere_b(epsk,r,d2);
b63=sphere_b(epsk,r,d3);
b61m=sphere_b(epsk,r,d9);
b62m=sphere_b(epsk,r,d10);
b63m=sphere_b(epsk,r,d11);
b64m=sphere_b(epsk,r,d12);
a65m=sphere_a(epsk,r,d13);
b67m=sphere_b(epsk,r,d15);
b71=sphere_b(epsk,r,d1);
a74=sphere_a(epsk,r,d4);
a75=sphere_a(epsk,r,d5);
b86m=sphere_b(epsk,r,d14);
b88m=sphere_b(epsk,r,d16);
beta=(eps-1)./(eps+1);
%building the matrix of lienar equation system
A=diag(-1*ones(1,16));
A(1,7)=C17;
A(2,6)=C26; A(2,8)=C28; A(2,13)=C26m; A(2,14)=C27m; A(2,15)=C28m;
A(3,9)=C31m; A(3,10)=C32m; A(3,11)=C33m;
A(4,4)=1;
A(5,6:16)=[B56 B57 B58 B51m B52m B53m A54m A55m B56m B57m B58m];
A(6,2:3)=[b62 b63]; A(6,9:13)=[b61m b62m b63m b64m a65m]; A(6,15)=b67m;
A(7,1)=b71; A(7,4:5)=[a74 a75];
A(8,14)=b86m; A(8,16)=b88m;
v=beta*ones(1,8); v(4:5)=-beta;
A=A+diag(v,-8);
As=sparse(A);
```

```
%vector of contants side of the equations
b=zeros(16,1);
b(4) = E0 * U40;
b(6) = -E0 * u60;
%solving the equation system
p=As\b;
peff=-2*p(4)*L-p(5)*L+p(1)+p(2)+p(3)+p(6)+p(7)+p(8);
alpha_eff=peff/E0;
end
   dipol_model.m:
function [amp,phase]=efdm_r(f,r,R,A,eps,n)
Fs = 10e3;
N=10000;
time = (0:N-1)/Fs;
omega=261;
%z=0:90-1;
alpha=zeros(length(time),length(r));
L=600; %tip spheroid half major axis length
g=0.8*exp(0.06*1i);
h=0.5;
E0=1;
epsk=-5000+1000*1i; %particle permittivity
tic
for jj=1:length(r)
    rj=r(jj);
parfor k=1:length(time)
    t=time(k);
    H=0.5+A.*(1-cos(2*pi*omega.*t));
    alpha(k,jj)=dipol_model(H,rj,R,L,f,g,h,E0,epsk,eps);
end
end
```

```
toc
f = n*omega;
indx = round(f/Fs*N) + 1;
X = goertzel(alpha,indx);
amp=abs(X);
phase=unwrap(angle(X));
%amp=amp./amp(1);
```

Alulírott **Németh Gergely** a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem fizikus MSc szakos hallgatója kijelentem, hogy ezt a diplomamunkát meg nem engedett segédeszközök nélkül, önállóan, a témavezető irányításával készítettem, és csak a megadott forrásokat használtam fel.

Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból vettem, a forrás megadásával jelöltem.

Budapest, 2015.05.26.

aláírás