

# PERIODIKUS NANOSTRUKTÚRÁK NAGY FELÜLETEKEN

PhD téziszfüzet

NAGY NORBERT

Témavezető: Dr. Bársony István

MTA  
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet  
Budapest  
2008

## A kutatások előzménye

Megszoktuk, hogy a mikroelektronikában a kisebb mindig jobbat jelent – több alkatrészt egy csipen, gyorsabb választ, alacsonyabb költséget, alacsonyabb energiafogyasztást, nagyobb teljesítményt. Bár kétségkívül a legkiemelkedőbb gazdasági hajtóerőt a félvezetőipar jelenti, számos fontos, már meglévő alkalmazás fejlesztésében elsődleges a miniatürizálás. A mágneses adattárolásban 100 nm-es, a CD lemezek esetén 50 nm alatti bitméret a kitűzött cél, a MEMS (mikro-elektromechanikus rendszerek) után immár a NEMS áll a fejlesztések középpontjában. Az érzékelők területén sincs ez másként, az egyik legnagyobb gazdasági jelentőséget itt a DNS- és fehérjemátrixokban (*array*) találjuk. Az egyszerűen megfogalmazható célok mögött látnunk kell azonban a rendkívül sokrétű kihívást: ezek az igények a költséghatékonyságot mindig szem előtt tartó gyártás technológiáinak és anyagainak, az adathordozók írás-olvasásának, az alkalmazott megmunkáló technikák, illetve a szenzorok nagy érzékenységű, megbízható kiolvasásának új generációit hívják életre. A legfontosabb gazdasági hajtóerőt ezek a több évre előre prognosztizálható, *road map*be foglalható területek alkotják.

A nanotudomány ennél mégis jóval többet jelent. Az 1–100 nm-es tartományban számos új, izgalmas effektus felfedezése gazdagította világunkat, melyek többsége a kvantummechanika, illetve az optikai közeltér jelenségeinek előtünésével van összefüggésben. Példaként szokás említeni a kvantum fogságot (*confinement*), a Coulomb-blokádát, az egy-elektron alagutazást, a felületi plazmon-polariton gerjesztéseket, illetve a fényhullámossz nagyságrendjébe eső periodicitású fotonikus kristályok és metaanyagok fénnel való kölcsönhatását. Miközben még számos jelenség intenzív kutatás és vizsgálat tárgyát képezi, ezzel párhuzamosan már a lehetséges alkalmazások prototípusai is folyamatosan jelennek meg a laboratóriumokban: kvantum-pötty és kvantum-kaszád lézerek, egy-elektron tranzisztorok, nanométeres rendezett mágnesek, a felületi plazmonok hatalmas térerősségét kihasználó felületerősített Raman-szórás és fotonikus kristályok pl. LED-ek fénytéljesítményének növelésére, lézerdiodák karakterisztikájának javítására.

Ilyen méretű szerkezetek megvalósítása valódi technológiai kihívást jelent. A rövid hullámhosszakon ( $\leq 13$  nm) működő fotolitográfia költséges forrást, optikát és maszkot igényel, a részecskenyalábos és pásztázó szondás nanomegmunkáló technikák egyenként alakítják ki az objektumokat, ezért makroszkopikus felületek strukturálása rendkívül időigényes. A megvalósíthatóság gyakran alapvetően meghatározó: pl. a szilíciumtechnológia leginkább fejlett és kidolgozott volta hívta életre a szilícium fotonikát. Az elméleti megfontolások és tervezés után sikerült az infravörös tartományban működő szerkezeteket, pl. fotonikus kristály hullámvezetőket, interferométereket, prizmákat készíteni és vizsgálni.

Ezek a nehézségek, illetve az a tény, hogy sok esetben nincs szükség tetszőleges mintázatok kialakítására – elegendő egyszerűbb, vagy periodikus szerkezet is – indította a kutatókat új, gyakran „alternatív” módszerekként emlegetett eljárások kidolgozására. Ebben a mérettartományban, ahol a fizika, a kémia és a biológia határai elmosódnak, a megmunkálás fizikai módszerei mellett pl. a kolloidika eredményei, az önszervező monorétegek vagy a blokk kopolimerek is fontos alkalmazásra találtak. Várhatóan a különféle biológiai képletek speciális, pl. specifikusan kötő, önszervező tulajdonságainak funkcionális felhasználása is rohamosan bővülni fog.

## Célkitűzések

Ezen igényeket és a terület fokozódó jelentőségét látva, a Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézete (MFA) 2003-ban célul tűzte ki periodikus nanostruktúrák kialakításának kutatását. Elsődleges céлом olyan eljárások kidolgozása volt, melyekkel nagyberendezések alkalmazása nélkül, hatékony módon készíthetünk nanoszerkezeteket, lehetőleg makroszkopikus méretű szilícium felületeken. Feladatom volt a szóbajöhető módszerek felderítése és a rendelkezésre álló technikák megfelelő kombinálása, a felmerülő fizikai problémák megoldása, végig szem előtt tartva az eredmények alkalmazási lehetőségeit.

## Kísérleti és vizsgálati módszerek

Makroszkopikus szilícium felületeken periodikus nanoszerkezetek létrehozásához holografikus litográfiával kialakított egy- és kétdimenziós fotoreziszttrácsokat, Langmuir-Blodgett (LB) technikával készült egy- és kétrétegű Stöber szilika részecskefilmeket, illetve fotolitográfiával strukturált egyrétegű LB-filmeket alkalmaztam elsődleges struktúraként. Ezek maszkként szolgáltak adalékionok implantációjához. Az így kialakított laterálisan periodikus adalékkoncentráció-eloszlást a szilícium elektrokémiai marásával alakítottam domborzati struktúrává. Az elkészült szerkezetek minősítését és vizsgálatát elsősorban téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal (FESEM), illetve atomerő mikroszkóppal (AFM) végeztem.

A részecskefilmek alkalmazása kapcsán merült fel az igény, hogy a Stöber szilika részecskék egy- és többrétegű LB-filmjeit hasznos lenne az elektronmikroszkópiától idő- és költségátékonyabb, roncsolásmentes módszerrel minősíteni. A spektroszkópiai ellipszometria ideális választásnak tűnt. A mérések kiértékelésekor ismertem fel, hogy a rétegminősítéssel kapcsolatos új eredményeken túl, a vizsgált rendszerek – alacsony polidiszperzitással rendelkező, gömb alakú részecskék közel rendezett rétegei – kiváló modellszerkezetet jelentenek az effektív közeg közelítések érvényességi határainak *kísérleti* vizsgálatára is.

## Új tudományos eredmények

**1.** Elsőként alkalmaztam maszkként holografikusan exponált és előhívott fotoreziszt rácsot szinuszos profilú adalék-eloszlás kialakítására bór ionok implantációjával p-típusú szilíciumban. Az így adalékolt felület elektrokémiai marásával, majd a kialakult pórusos szilícium réteg leoldásával nagy felületeken hoztam létre egy- és kétdimenziós szinuszos profilú, 375 nm periódushosszú, relief diffrakciós rácsokat. [S1], [S5]

**2.** Ionimplantáció során először én alkalmaztam részecskeréteget maszkként: 350 nm átmérőjű Stöber szilika részecskékből készült egy- és kétrétegű Langmuir-Blodgett (LB) filmeket bór- és foszforionok implantációjához. A p- és n-típusú szilíciumban így megvalósított laterálisan periodikus adalék-koncentráció eloszlást elektrokémiai maratással alakítottam felületi szilícium struktúrává. [S2], [S3], [S6]

**2.a** Egyrétegű LB-maszkon keresztül bórral implantált p- és n-, illetve foszforral implantált n-szelet esetén az elektrokémiai marás preferenciálisan ott zajlott, ahol az ionok elérték a szilíciumot. Az így kialakult pórusos szilícium leoldása után szabadon álló kristályos szilícium oszlopok maradtak ott, ahol az implantált ionok a nanorészecskében maradtak. [S2], [S3], [S6]

**2.b** Kétrétegű LB-maszkon keresztül a bórionok a p-típusú szilícium szeletet csak egy közel 60 nm átmérőjű, közel kör alakú ablakon keresztül érték el. Az elektrokémiai marás innen kiindulva terjedt mélységben illetve laterálisan, és a kioldás után szabályos hatszöges, szilícium egykristály méhsejt-struktúrárt eredményezett. [S2], [S3], [S6]

**2.c** Egyrétegű LB-maszkon keresztül foszforral implantált n-típusú szelet az implantálatlan területeken maródott, az átadalékolt térfogat által határolt térrészben. Ahol az anodizálási front elérte az átadalékolt réteg alját, az elektrokémiai marás izotróppá vált. [S2], [S3], [S6]

**3.** Elsőként alkalmaztam fotoreziszt szerkezetet Stöber szilika LB-rétegek strukturálására. A fotoreziszt leoldásával utcát nyitottam a részecskerétegbe. A strukturált részecskefilm, illetve a részecskeréteg a rezisztrel együtt, maszkként szolgált bór- és foszforionok implantációjához p- és n-típusú szilíciumszeletbe. Az adalékkoncentráció-eloszlást a szilícium elektrokémiai maratásával alakítottam felületi struktúrává.

**4.** Kísérletileg megmutattam, hogy Stöber szilika részecskékből készült egy- és többretegű LB-filmek esetén a spekroszkópiai ellipszométeres mérések kiértékelésekor elegendő egyrétegű homogén optikai modell alkalmazása, és a Maxwell-Garnett effektív közeg közelítés a Bruggemannnál pontosabb eredményt ad. [S4]

5. Elsőként mutattam ki kísérletileg az általánosan elfogadott effektív közeg közelítések érvényességi határait különböző átmérőjű Stöber szilika részecskékből készült egy- és többrétegű LB-filmek felhasználásával. A mért és az illesztett modellből számított  $\Psi$ , illetve  $\cos\Delta$  értékek különbségének küszöbértékét, mint új mérőszámot vezettem be a küszöbhullámhosszak egzakt származtatására. Az inhomogenitás mértéke – vagyis a részecskeátmérő – és a küszöbhullámhosszak reciproka között lineáris összefüggést találtam. [S4]

6. Közelítő számítási eljárást dolgoztam ki – monodiszperz rendszert feltételezve – egyrétegű Stöber szilika LB-filmek spektroszkópiai ellipszometriával mért effektív porozitás értékei alapján az egyes részecskék átlagos távolságának meghatározására. [S4]

7. Kísérletileg, spektroszkópiai ellipszometria alkalmazásával megmutattam, hogy a monodiszperz, ideálisan szoros illeszkedésű modellből számított és a többrétegű részecskefilmeken mért effektív vastagság közötti relatív eltérés a rétegszám növekedésével 10% körül telítést mutat (a vizsgált, maximum ötrétegű filmek esetén). [S4]

## Az eredmények hasznosítása

Az elkészült nanostruktúrákkal kapcsolatban főként a részecskemaszk alkalmazásával kialakított szerkezetek, illetve maga a preparatív technika iránt mutatkozott hazai és nemzetközi érdeklődés, mind az alap- (pl. Brillouin-fényszóráson alapuló, illetve Andrejev-mikroszkópos méréstechnika), mind az alkalmazott kutatás (pl. napelemek) területén.

A spektroszkópiai ellipszométerrel végzett vizsgálatok eredményeinek jelentőségén túlmutat egyrészt a részecskefilmek modellrendszerként történő további felhasználásának a lehetősége – új modellek, illetve új mérési módszerek fejlesztésekor (pl. dielektromos függvény méretfüggése, polarizáció-érzékenyen mért szórás). Másrészt modellszerkezetek kialakításához a részecskekerétegek elsődleges struktúráként való alkalmazása is beválni látszik (pl. nanokristályok előállítására anyagleválasztással, illetve ionimplantációval).

A legfontosabb eredménynek – általánosan – azt tartom, hogy a LB-technika, mint preparatív módszer meghonosodott az intézetben. A részecskés filmek előnyös tulajdonságainak ismertté válásával számos izgalmas vizsgálati és alkalmazási lehetőség, ígéretes kutatási irány van kibontakozóban, amelyek száma – reményeim szerint – tovább bővül a jövőben.

## Tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [S1] N. Nagy, J. Volk, A. Hámori, I. Bársony:  
*Submicrometer period silicon gratings by porous etching*  
Physica Status Solidi (a) **202** p.1639–1643 (2005) [impakt faktor: 1,041]  
Független hivatkozások:  
L. Naszályi, A. Deák, E. Hild, A. Ayrál, A.L. Kovács, Z. Hórvölgyi:  
*Langmuir–Blodgett films composed of size-quantized ZnO nanoparticles: Fabrication and optical characterization*  
Thin Solid Films **515** p.2587–2595 (2006)
- [S2] N. Nagy, A. E. Pap, A. Deák, J. Volk, E. Horváth, Z. Hórvölgyi, I. Bársony:  
*Regular patterning of PS substrates by a self-assembled mask*  
Physica Status Solidi (c) **4** p.2021–2025 (2007)
- [S3] N. Nagy, A. E. Pap, A. Deák, E. Horváth, J. Volk, Z. Hórvölgyi, I. Bársony:  
*Large area self-assembled masking for photonics applications*  
Applied Physics Letters **89** 063104 (2006) [impakt faktor: 3,977]  
Független hivatkozások:  
P. Petrik:  
*Ellipsometric models for vertically inhomogeneous composite structures*  
Physica Status Solidi (a) **205** p.732–738 (2008)
- [S4] N. Nagy, A. Deák, Z. Hórvölgyi, M. Fried, A. Agod, I. Bársony:  
*Ellipsometry of silica nanoparticulate LB films for the verification of the validity of EMA*  
Langmuir **22** p.8416–8423 (2006) [impakt faktor: 3,902]  
Független hivatkozások:  
J. Meunier:  
*Optical reflectivity of thin rough films: Application to ellipsometric measurements on liquid films*  
Physical Review E **75** 061601 (2007)  
T.N. Hunter, G.J. Jameson, E.J. Wanless:  
*Determination of contact angles of nanosized silica particles by multi-angle single-wavelength ellipsometry*  
Australian Journal of Chemistry **60** p.651–655 (2007)  
D. Grigoriev, D. Gorin, G.B. Sukhorukov, A. Yashchenok, E. Maltseva, H. Möhwald:  
*Polyelectrolyte/magnetite nanoparticle multilayers: Preparation and structure characterization*  
Langmuir **23** p.12388–12396 (2007)  
P. Petrik:  
*Ellipsometric models for vertically inhomogeneous composite structures*  
Physica Status Solidi (a) **205** p.732–738 (2008)
- [S5] Nagy N., Volk J., Tóth A. L., Hámori A., Bársony I.:  
*Optikai érzékelők nanoszerkezetű szilíciumból*  
Élet és Tudomány **36** p.1130–1133 (2006)
- [S6] Nagy N., Pap A. E., Deák A., Horváth E., Hórvölgyi Z., Bársony I.:  
*Periodikus nanostruktúrák makroszkopikusan nagy felületeken*  
Fizikai Szemle **9-10** p.314–319 (2007)

## További tudományos közlemények

- [S7] J. Volk, N. Norbert, I. Bársony:  
*Subquart micron period laterally stacked porous silicon multilayer for UV grating*  
Physica Status Solidi (a) **202** p.1707–1711 (2005) [impakt faktor: 1,041]  
Független hivatkozások:  
L. Naszályi, A. Deák, E. Hild, A. Ayrál, A.L. Kovács, Z. Hórvölgyi:  
*Langmuir–Blodgett films composed of size-quantized ZnO nanoparticles: Fabrication and optical characterization*  
Thin Solid Films **515** p.2587–2595(2006)
- [S8] A. Agod, N. Nagy, Z. Hórvölgyi:  
*Modeling the structure formation of particulate Langmuir films: the effect of polydispersity*  
Langmuir **23** p.5445–5451 (2007) [impakt faktor 2006-ban: 3,902]
- [S9] N. Nagy, A. Deák, A. Hámori, Z. Hórvölgyi, M. Fried, P. Petrik, I. Bársony:  
*Comparative investigation of Stöber silica Langmuir-Blodgett films as optical model structures*  
Physica Status Solidi (a) **205** p.936-940 (2008) [impakt faktor 2006-ban: 1.221]
- [S10] P. Kozma, N. Nagy, S. Kurunczi, P. Petrik, A. Hámori, A. Muskotál, F. Vonderviszt, M. Fried, I. Bársony:  
*Ellipsometric characterization of flagellin films for biosensor applications*  
Physica Status Solidi (c) **5** p.1427–1430 (2008)
- [S11] A. Hámori, N. Nagy:  
*Submicrometer period refractive index diffraction grating couplers*  
Third IEEE International Conference on Sensors, IEEE Sensors 2004  
ISBN: 0-7803-8693-0; Catalog Number: 04CH37603C; p.1333–1336 (2004)  
Független hivatkozások:  
J.S. Maikisch, T.K. Gaylord:  
*Optimum parallel-face slanted surface-relief gratings*  
Applied Optics **46** p.3674–3681 (2007)
- [S12] Nagy N.:  
*Integrált optikai interferométer előállítását fotoreziszt modellanyagként történő felhasználásával*  
Diplomamunka, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (2002)
- [S13] Hámori A., Nagy N.:  
*Eljárás többszörös optikai hullámvezető fénymódus spektroszkópiai mérések elvégzésére*  
Magyar szabadalom  
Ügyszám: P0402479  
Bejelentés napja: 2004.12.02.  
Adatközlés napja: 2005.02.28.  
Közzététel napja: 2006.09.28.