

## Zárójelentés

OTKA K61725 - Nanoszemcsés szerkezetek és vékonyrétegek ellipszometriai modellezése bioszenzorikai és (opto)elektronikai alkalmazásokhoz

2006

Az első évben kifejlesztettünk egy teljes értékű kiértékelőrendszert MATLAB nyelven, amit futtathatóvá tettünk az intézetünkben 2006-ban üzembe helyezett un. atxblade klaszteren. Ez egy 64 nagyteljesítményű (dual-core) processzorból álló szuperszámítógép, amely az MFA-ban számításigényes projekteket szolgál. Az általunk kifejlesztett MATLAB program lehetővé teszi olyan speciális ellipszometriai modellek (pl. Adachi-féle „Model Dielectric Function”, ld. közlemények: Petrik et al., Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 200, vagy Petrik et al., Nucl. Instr. Meth. B 253 (2006) 192) megvalósítását, amelyek kereskedelmi szoftverekben (pl. a Woollam cég WVASE szoftvere, vagy a Film Wizard) nem találhatók meg.

Elindítottuk a nanokristályos, bioszenzorikai és Langmuir-Blodgett rétegeken végzendő modellkísérleteket, mintakészítést és tesztméréseket. Flagellinből polimerizált filamentumokat rögzítettünk különböző hullámvezető anyagokra annak vizsgálatára, hogy a szilanizálás ideje és a szubsztrát minősége hogyan befolyásolja a kötődést. Az érzékelés alapelve (evaneszcens mező) miatt a felépülő receptorréteg vastagságát 100 nm alatti értéken kell tartani, miközben homogén borítottságot kell biztosítani a szórási veszteség minimalizálására. A minták elkészültek, az ellipszometriai kiértékelések folyamatban vannak. A kovalens rögzítéshez keresztkötő réteget (aminoszilanizált felület + glutáraldehid) alkalmaztunk a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ből kialakított hullámvezető felületén. A felületeket alaposan tisztítottuk, végül híg savval kezeltük. Az amino-csoportot tartalmazó felületet egy szilán-reagens segítségével készítettük el: aminopropil-trietoxi-szilán (APTES) 5%-os vizes oldatát használtuk. Az aminoszilán felületet glutáraldehid 2%-os oldatával reagáltattuk, melynek eredménye a fehérjék Lys-csoportját kovalensen kötő reaktív felület. Az utolsó lépésben ehhez a felülethez kötöttük hozzá a foszfát-pufferben oldott flagelláris filamentumokat (0,1–0,5 mg/ml körüli koncentrációban). Eredményeink azt mutatták, hogy a fehérjét sikerült stabil, erős módon a hullámvezetőhöz rögzíteni. A hullámvezető felszínéről többszöri (híg sav, detergens, urea) mosással sem sikerült lemosni a fehérjeréteget. Az eredményeket más eredményekkel együtt többek között a 2007 júniusában megrendezésre került ellipszometriai konferencián ([www.icse4.se](http://www.icse4.se)) mutattuk be.

Az intézet által 2006-ban vásárolt Langmuir-Blodgett kád (LB-kád) lehetőséget biztosít a felületi érdesség ellipszometriai vizsgálatával kapcsolatos modellkísérletekhez is. Ezen a téren is elkezdődtek a modellkísérletek. Az LB-káddal 40-től néhány 100 nm-es átmérőjű szilika golyó monorétegek vihetők fel különböző szubsztrátokra jól kontrollálható módon. A vizsgáló fény hullámhosszával összemérhető mérettartomány különösen érdekes, mert az általánosan használt, de sok esetben éppen a vizsgáló fény hullámhosszával összemérhető méretek miatt érvényét veszítő effektív közeg módszerek kiterjesztését veti fel, ami alapvető fontosságú az ellipszometriában. A 2007-es ellipszometriai konferencián ebben a témában is született egy publikációnk.

Elkezdjük a félvezető alapú nanokristályos rétegek vizsgálatát. Modellanyagaink egyelőre a porózus szilícium, és az ionimplantációval roncsolt rétegek. Kísérleteket indítottunk a Si mellett CdTe és SiC ionimplantációjával kapcsolatban is. Mivel a behatolási mélység az érzékeny hullámhossztartományban 5-30 nm körüli (Si-ban), így ferde maszkon keresztüli

ionimplantációs kísérleteket indítottunk.

2007

Ebben az évben került megrendezésre a 4. Nemzetközi Ellipszometriai Konferencia (4<sup>th</sup> International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, ICSE-4, <http://www.icse4.se>, mintegy 300 résztvevővel). Ezen csoportunk 11 munkával vett részt, melyek nagy része ehhez az OTKA témához kötődik (ld. Közlemények). A konferencián első ízben hirdették meg a hagyományteremtőnek szánt Drude díjat, amelyet a hattagú bizottság Petrik Péternek ítelt oda (<http://www.icse4.se/http://icse4.se/awards/index.xml>). A díjat minden ellipszometria konferencián annak a fiatal kutatónak ítélik oda, aki legtöbbet tett az ellipszometria fejlesztéséért és alkalmazásáért.

Az előző évi jelentésben beszámoltunk arról, hogy a bioszenzorikai fehérjerétegeket sikeresen kötöttük Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> és SiO<sub>2</sub> felületekhez. Az előző évi tervnek megfelelően ebben az évben modelleket fejlesztettünk a rétegek *ex situ*, azaz száraz vizsgálatára. Megállapítottuk, hogy az alkalmazott mérési elrendezéssel és optikai modellel a fehérjerétegek vastagságát és tulajdonságait nagy érzékenységgel tudjuk mérni. Továbbá nem csak a fehérjeréteg, hanem ugyanabból a mérésből az alatta elhelyezkedő hordozó, hullámvezető rétegszerkezet tulajdonságainak változása is vizsgálható az alkalmazott kötési eljárás paramétereinek függvényében. Az eredményeket a terveknek megfelelően az ICSE-4 konferencián bemutattuk.

Az atxblade cluster-en az első évben elkezdett számítógépes programunkat sikerült jelentősen továbbfejleszteni. Egyrészt különböző méretű nanokristályokat tartalmazó porózus szilícium mintasorozatokon végeztünk nagyon részletes és számolásigényes kiértékeléseket parametrikus modellek használatával multiréteg modellekben. Megvizsgáltuk a nanokristályos komponens dielektromos függvényét leíró parametrikus modellben a félvezető sávszerkezet kritikus pontjait leíró oszcillátorok kiszélesedésének korrelációját a szemcsemérettel.

Az atxblade cluster programozásában elért kiemelendő eredmény továbbá, hogy MATLAB programjainkat sikerült Octave alatt futtathatóvá tennünk. Az Octave olyan nyílt forráskódú ingyenes alkalmazás, amely a legtöbb Linux alapú szuperszámítógépes környezetben elérhető, így programjainkat több gépen, más cluster-eken is licensz-probléma nélkül, hatékonyan tudjuk futtatni. A modularizált felépítésnek köszönhetően a rácskeresés Octave alatt, míg a gradiens-keresésen alapuló paraméter illesztés a rácskeresés során talált legjobb paramétereikről indítva MATLAB alatt, speciális toolbox használatával kisebb hardverigénnyel a licensz-et tartalmazó gépen futtatható. Eredményeinket az ICSE-4 és az Európai Anyagtudományi Társulat (EMRS) konferenciáján egyaránt bemutattuk és cikket jelentettünk meg a Journal of Applied Physics folyóiratban (1. ábra).

A Langmuir-Blodgett eljárással készített szilíciumoxid nanogolyók vizsgálatához többretegű parametrizált modelleket fejlesztettünk, amelyek segítségével a méretszórást, a fedettséget, és az effektív közeg alkalmazhatóságának határait vizsgáltuk. A témában elkészült egy TDK munka.

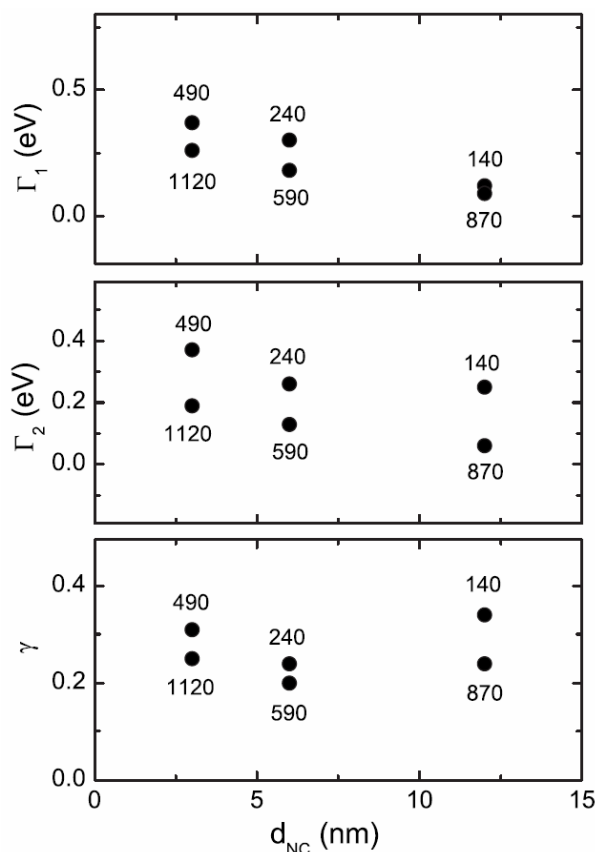
Több fronton folytattuk a félvezetőkben ionimplantációval létrehozott nanokristályok vizsgálatát, elsősorban Si, CdTe, SiC és Ge anyagokra (ld. Közlemények). Si-ban az Adachi-féle "Model Dielectric Function"-t, CdTe-ban az Aspnes-féle harmadik derivált módszert, SiC

és Ge anyagokban pedig kezdeti lépésként egyszerűbb (pl. Tauc-Lorentz oszcillátor) modelleket használtunk. Az eredményeket részben a ICSE-4, részben pedig az EMRS konferencián mutattuk be (ld. Közlemények).

2008

A 2007-es *ex situ* vizsgálatok után 2008-ban a fehérjerétegek leválasztását *in situ* vizsgáltuk folyadékcellában. Ehhez a munkatervben is előírt módon vizsgálni kellett a cella alkalmasságát, tesztméréseket és szükség esetén ablak-korrekciót kellett végrehajtani. Továbbá ellenőrizni és mérni kellett a leválasztáshoz használt különböző oldatok törésmutatóját. Igen sok tesztleválasztást és *in situ* mérést végeztünk, amelyek során nagy tapasztalat halmozódott fel. Emellett a reprodukálhatósággal és a mintaleválasztási paraméterekkel kapcsolatban számos további kérdés merült fel, amelyek még hosszú ideig kutatási témát adnak a csoportnak. Ebben a tesztfázisban számos részproblémát meg kellett oldani a cella tisztításától az *ex situ* SOPRA ellipszométerünk *in situ* mérésekhez való adaptálásáig. 2008 novemberétől csoportunk műszerparkja egy *in situ* forgó kompenzátoros Woollam M2000DI ellipszométerrel bővült, amivel a 190-1700 nm hullámhossztartományban másodpercenként lehet felvenni teljes spektrumokat. Mindez a vizsgálatok pontosságát és információtartalmát nagy mértékben növelte. A munkában az OTKA-résztvevők mellett Kozma Péter (ELTE, diplomázó), Németh Andrea (ELTE, TDK hallgató), Hülber Tímea (BME, TDK hallgató) és Játékos Balázs (BME, TDK hallgató) is részt vettek. Kozma Péter 2008 őszétől PhD hallgatóként, Hülber Tímea pedig diplomázóként folytatta a munkát. Az eredményeket Kozma Péter a tavaszi EMRS konferencián ismertette.

A 2007-es jelentésben részletezett, az atxblade cluster-en MATLAB és Octave programok használatával végzett kiértékelések eredményeiről cikkünk jelent meg a Journal of Applied Physics folyóiratban. 3-20 nm tartományban szisztematikusan változó méretű nanokristályokat tartalmazó porózus szilícium rétegeket vizsgáltunk a diektromos függvény Adachi-féle parametrizálásával. A dielektromos függvény modelljében lévő oszcillátorok kiszélesedése korrelációt mutat a szemcsemérettel (1. ábra).



1. ábra: A parametrizált dielektromos függvény kritikus pontjait leíró oszcillátormodell kiszélesedési paramétereinek függése a nanokristálmérettől (P. Petrik et al., J. Appl. Phys. 105, 024908 (2009), 2009). A mérési pontok melletti számértékek a porózus szilíciumrétegek vastagságát jelölik.

A félvezetőkben ionimplantációval létrehozott nanokristályok vizsgálatai továbbra is több fronton folynak. Több cikkünk is megjelent Si- és egyéb (CdTe, SiC) félvezetők vizsgálatával kapcsolatban. Legfőbb hozzájárulásunk a metodológiafejlesztéshez a dielektromos függvény hullámhossz- és mélységeloszlásának parametrizálásában áll. Az ionimplantált CdTe vizsgálatokban fontos feladat volt a felület módosulásának figyelembe vétele az optikai modellben, amely lehetővé tette a közvetlenül a felület alatt létrejövő roncsolt tartomány optikai tulajdonságainak (és ezáltal szerkezetének) pontos feltárását.

A Langmuir-Blodgett (LB) eljárással létrehozott rendezett felületi struktúrák vizsgálatával kapcsolatban megjelent egy cikkünk, és ebbe a munkába bekapcsolódott Fodor Bálint ELTE TDK hallgató is, aki immár diplomázóként folytatja a témát. Kezdeti sikereket értünk el az LB technika és a nanokristályos félvezetőkutatás összeházasításában: sikerült LB eljárással CdSe nanogömbökből (a megközelítőleg 4-20 nm mérettartományban) monoréteget készíteni. Ez kiváló modellanyag a dielektromos függvény és a sáv szerkezet méretfüggésének ellipszometriai vizsgálatához. Az eredményekből még az OTKA kutatás következő, utolsó évében szeretnénk cikket írni.

További kísérletek vannak folyamatban olyan nanokristályos szerkezetek vizsgálatával kapcsolatban, ahol a nanokristályos szerkezet az LB rétegen mint maszkon keresztül történő ionimplantálással és/vagy egyéb processzállással kerül kialakításra. A SiC-ban létrehozott szerkezet vizsgálatához tavaly elnyert pályázat keretében nagyenergiás (5-9 eV) méréseket végeztünk a BESSY szinkrotronnál Berlinben. A mérések kiértékelése jelenleg zajlik, és a

következő ciklusban publikáljuk. Az ionimplantációs vizsgálatokban több témában is alkalmaztuk az ék alakú maszkon keresztül végzett implantálás technikáját a roncsoltsági maximum felület közelébe hozására. Emellett a felületközeleli roncsoltság vizsgálatához kísérleteket végzünk ultra kis energiával (0,5-5,0 keV) implantált Si mintákon.

2009

Demonstráltuk, hogy megfelelő modellekkel 500-1000 nm hosszúságú flagellin szálak leválasztásának *in situ* mérése megvalósítható folyadékcellában. A flagellinszálak mélységbeli sűrűségeloszlása is meghatározható. A bioellipszometriai eredményeinket az Európai Anyagtudományi Társulat (EMRS) tavaszi és őszi konferenciáján mutattuk be. A tavaszi konferencián Kozma Péter doktorandusz munkáját Graduate Student Award díjjal ismerték el. A konferenciák anyagából, illetve további eredményekből elbírálás alatt áll több kéziratunk, amelyek várhatóan 2010-ben jelennek meg nyomtatásban.

Részletes összehasonlító vizsgálatokat végeztünk többféle módon készített nanokristályos szerkezeteken. Ellenőrzésre röntgendiffrakciót, fotolumineszcenciát és elektronmikroszkópiát használtunk. Az ellipszometriai kiértékelésekhez a korábban használt Adachi-féle modell mellett az úgynevezett Generalized Critical Point modellt is alkalmaztuk. Az Adachi-féle modellhez hasonlóan (az ezzel kapcsolatos cikkünk idén jelent meg a Journal of Applied Physics folyóiratban, de az eredményeket már a 2008-as jelentésben leírtuk) itt is a kritikus pontok kiszélesedésének szemcsemérettel való korrelációját vizsgáltuk.

A dielektromos függvény függését a kristálymérettől és az ionimplantációval módosított rácsrendezettségtől vizsgáltuk vegyületfélvezetőkben (CdTe, SiC) is. Mind SiC, mind CdTe esetben publikáltuk is eredményeinket. A CdTe a jövő (és kicsit már a jelen) napelemeinek fontos anyaga, ezért az optikai modellek, amelyeket a vizsgálatokban megalkottunk, fontos eszközei lehetnek az ilyen vékonyréteg-szerkezetek *in situ* optikai vizsgálatának, a napelemkészítés folyamatellenőrzésének. Megmutattuk, hogy CdTe esetben még nagy iontömegek esetén sem érhető el teljes roncsoltság, de az optikai tulajdonságok alapján a kristályosság érzékenyen nyomon követhető. SiC esetben elérhető a teljes roncsoltság. Meghatároztuk az amorf SiC dielektromos függvényét, amely fontos a részben roncsolt szerkezetek optikai modellezéséhez is. Megmutattuk, hogy a felület hatását (még ultravékony oxid-rétegek esetében is) megfelelően figyelembe tudjuk venni, ami a tömbi törésmutató pontos meghatározásának elengedhetetlen feltétele.

A témából diploma és doktori munkák születtek és születtek (Kozma Péter PhD hallgató Graduate Student Award díjjal kitüntetett munkája az Európai Anyagtudományi Társulat (EMRS) tavaszi konferenciáján Strasbourg-ban, Agócs Emil PhD hallgató munkája [benyújtott kivonat a 2010 májusi ellipszometria konferenciára], Hülber Tímea jeles diplomamunkája, Fodor Bálint diplomamunkája, Németh Andrea I. helyezése az ELTE TDK konferencián, és előadása az Európai Anyagtudományi Társulat (EMRS) őszi éves konferenciáján, Mohácsi István diplomamunkája, Betyák Zoltán diplomamunkája).