

PERIODIKUS NANOSTRUKTÚRÁK MAKROSKOPIKUSAN NAGY FELÜLETEKEN

Nagy Norbert¹, Pap Andrea Edit¹, Deák András²,
Horváth Enikő¹, Hórvölgyi Zoltán², Bársony István¹

¹MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Nanotechnológia, fotonika, plazmonika. Elég fellelőzni a *Fizikai Szemle* februári és áprilisi számát, hogy színvonalas áttekintést kapjunk e népszerű kutatási területek szépségeiről, az új jelenségekben rejlő izgalmas lehetőségekről és kiaknázásuk inspiráló kihívásairól [1–3]. Rácsodálkozhattunk az elektromágneses sugárzás és a hullámhosszával összemérhető periodicitású szerkezet kölcsönhatásakor a szemünk, műszerünk elé táruló új effektusokra.

A tudományos világ lelkesen hódítja az új kihívást jelentő csúcspontokat, hiszen például a fotonikus kristályok tervezése és modellezése az elméleti szakemberek számára jelent szép feladatot, míg előállításuk folyamatosan a technológia teljesítőképességének határába ütközik. Nem csoda hát, hogy a leginkább előrehaladott eredményeket a szilíciumfotonika terén érték el, mert ez a technológia – a jól ismert okokból – a leginkább kidolgozott.

Gondoljunk bele, hogy például egy szilíciumszelet felületén, két dimenzióban, periodikus szerkezetet kell létrehozni. Ennek kialakításához – az egyszerűség kedvéért – fúrjunk adott mélységű, négyzethálóban elhelyezkedő lyukakat a szeletbe 300 nm-es periódushosszal. A meglévő, jól kézben tartható technikákkal ez nem is okoz gondot: például fókuszált ionnyalábbal a kívánt felbontásban is megoldható. Sőt, elektronsugaras litográfiával ablakokat nyitva a szilíciumfelület rezisztbevonatába, majd megfelelő elektrokémiai marás alkalmazásával [4] ugyancsak sikert érhetünk el. Ellenben mindkét említett nyaláb *egyenként* alakítja ki az objektumokat! Amíg „nanoterületeken” képzeljük el mindezt, sehol semmi gond, de makroszkopikus felületek esetén – még kétdimenziós periodicitás is – ésszerű idő alatt bajosan megoldható. Hiszen egy 3×3 cm²-es felület megmintázása 300 nm-es periódushosszal 10^{10} db lyukat jelent. Ez nagyjából olyan feladat, mint a Duna–Tisza-közén méterenként ásni egy gödröt.

Tehát alapvetően más megközelítés kell. A „fentről lefelé” megmunkálás („kifaragás”) helyett feltétlenül szükségünk van egy rendszerre, amely „lentől felfelé” és lehetőleg „magától” hozza létre a kívánt rendet – makroszkopikus méretben, de nanoméretű objektumokból.

Ez az igény ihlette a cikkben bemutatott kísérletsozrotat. Az eljárás az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet (MFA) és a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszékének Kolloidika Csoportja interdiszciplináris – s kimondhatjuk: példaértékű – együttműködésének eredménye.

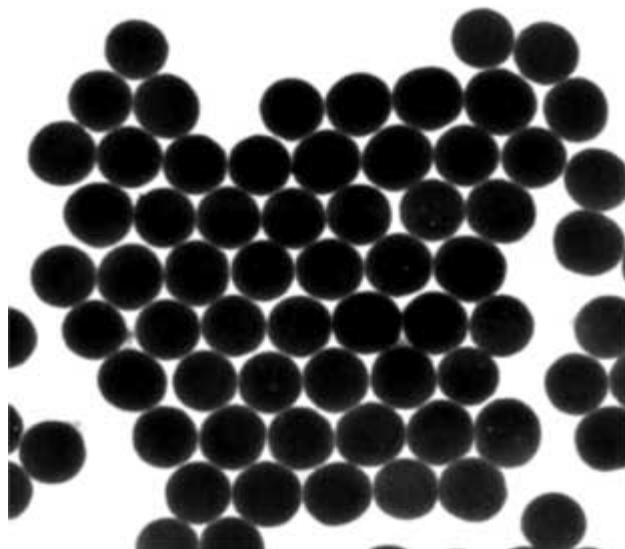
Bizony, kolloidika! A kolloidkémia anyagi rendszereinek jelentős része nanoszerkezetű, és felhalmozott hatalmas tudásanyaga, valamint kidolgozott, rutinszerű eljárásai, módszerei kiváló eszközök lehetnek a nanotechnológia szerszámosládájában. Válogassunk hát belőlük!

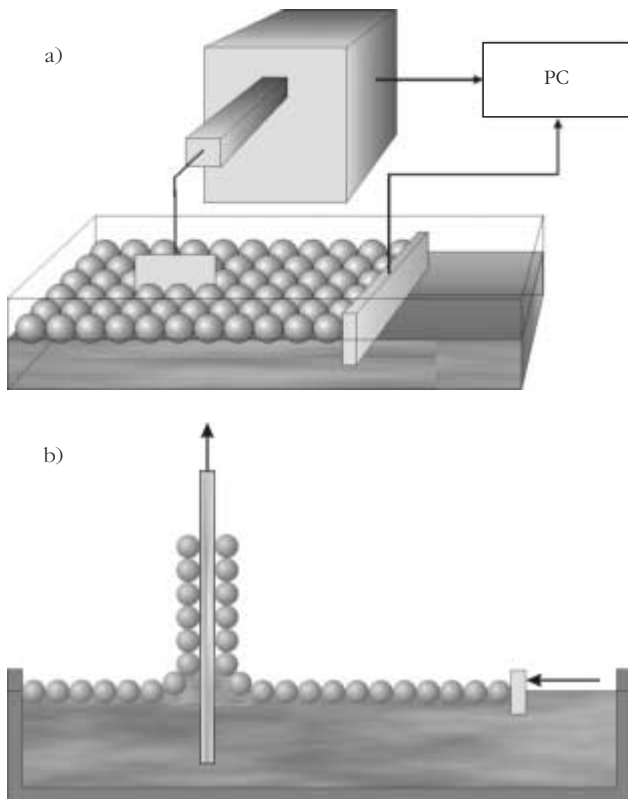
Szilika-részecskék és a Langmuir–Blodgett-technika

Stöber és munkatársai olyan egyszerű eljárást dolgoztak ki – még 1968-ban – amellyel alkoholos közegű szilika (SiO₂) diszperziókat állíthattak elő, tetraalkilortoszilikátok kontrollált hidrolízisével. A módszer szűk méreteloszlású, gömb alakú részecskéket eredményezett, amelyek átmérője a kiindulási reagensek összetételén keresztül 20 nm – 2 μm intervallumon belül pontosan beállítható (1. ábra).

Hogyan készíthetünk egyszerűen rendezett periodikus szerkezetet az elkészített szilika diszperziókból? Folyadékfelszíni, oldhatatlan monomolekulás filmek vizsgálatára mintegy száz éve alkalmazzák a *filmmérleget*. Mikro- és nanorészecskék filmmérlegbeli tanulmányozásának elterjedése főként az elmúlt évtizedben jellemző. A filmmérleg alapját egy jellemzően teflonból készült kád képezi, mely a szubfázist alkotó folyadékkal – esetünkben nagytisztaságú vízzel – van töltve (2.a ábra). A vizsgált anyag terítését

1. ábra. 350 nm átmérőjű Stöber-szilikarészecskék transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele.





2. ábra. Az úgynevezett Wilhelmy-típusú filmmérleg (a) és a Langmuir–Blodgett-filmek előállításához használt filmhúzó apparátus (b) sematikus ábrája.

követően a molekula- vagy részecskeréteget (mely a tapasztalatok szerint monomolekulás, illetve monorétegű) mozgatható korlát segítségével komprimálják. Így a határfelületen csapdázódott molekulák, illetve részecskék egyre közelebb kerülnek egymáshoz, tömör szerkezetű filmet képezve. Komprimálás közben mérhető a filmek oldalnyomása (az összenyomással szemben megmutatkozó ellenállása), amelynek ismerete fontos a későbbi filmképzési eljárás szempontjából.

Mozgó korlát(ok) segítségével a filmet komprimálva a réteg tömörödik, majd az oldalnyomás hirtelen növekedését tapasztaljuk. Az oldalnyomás egészen a kollapszusig egyenletesen meredeken nő, ezután a film szerkezete letörik, ami az oldalnyomásgörbe emelkedésének megtörésében mutatkozik meg. A kollapszus után – a részecskék nedvesedési tulajdonságaitól függően – a részecskék vagy kiszorulnak a határrétegből a szubfázisba, vagy a réteg gyűrődése figyelhető meg. Egy szemléletes képpel élve: peremmel határolt asztallapon szétszórt kétforintosokat tolnunk össze egy vonalzóval. Amíg az érmék egymástól távol vannak, könnyű őket tömöríteni. Ha már érintkeznek, nagyobb erőre van szükség ahhoz, hogy még szorosabb illeszkedésre kényszerítsük őket. Végül, mikor az érmék hirtelen egymás hátára ugranak, elérjük a kollapszust.

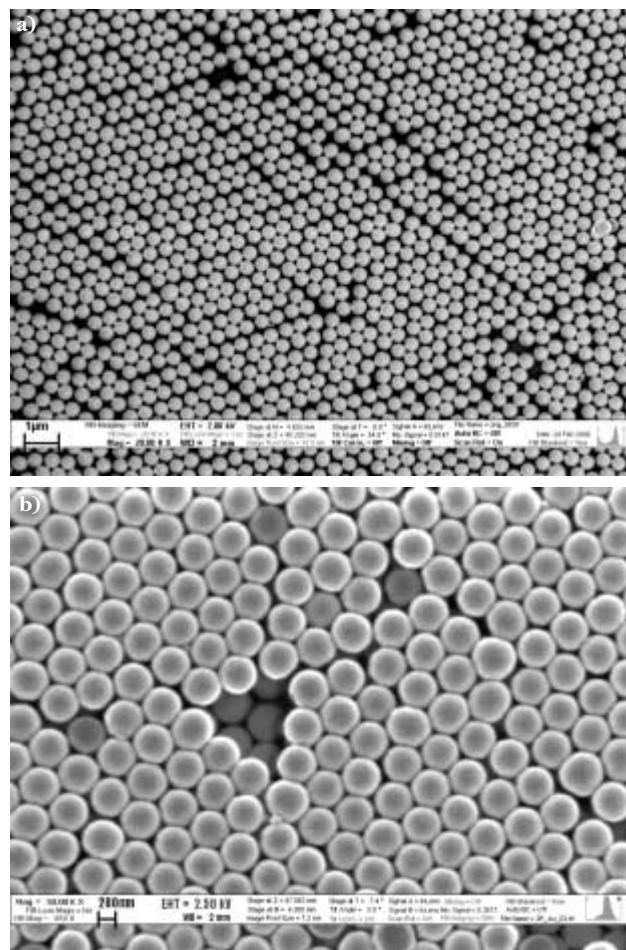
A Langmuir–Blodgett (LB)-technika (1937) lényege, hogy filmmérlegben komprimált, vízfelszíni molekulás, illetve részecskés filmek [5] különböző szubsztrá-

tumokra telepíthetők, a szilárd hordozó függőleges irányú kihúzásával a szubfázisból (2.b ábra). A rétegképzési folyamat elvileg tetszőleges alkalommal ismételtető, így többrétegű, rendezett szerkezetű filmek is kialakíthatók. Tehát a technika lehetővé teszi, hogy egy lépésben, akár szeletméretű felületre vigyünk fel monorétegű filmet, melyben a nanogömbök szabályos sorrendben, szoros illeszkedésben helyezkednek el. Többrétegű film készítéséhez a lépést egyszerűen meg kell ismételni. Ekkor, természetesen, a következő réteg is a szoros illeszkedésnek megfelelően helyezkedik el az alatta lévő rétegen (3. ábra).

Részecsk filmek alkalmazása – maszkként

Láttuk, hogy a LB-technika jól kézben tartható és hatékony eljárás egy-, illetve többrétegű rendezett szerkezetű – ha nem is tökéletesen hibamentes – részecskék nagy felületű, akár szeletméretű, szilárd hordozóra telepítéséhez. A kérdés már csak az, hogyan képezhető át a LB-film részecskéátmérőnek megfelelő periódicitása a szilíciumfelület domborzati mintázatává – vagyis kétdimenziós fotonikus szerkezeté? Kísérletsorozatunk [6] a következő elgondoláson alapul: megfelelő (350 nm) átmérőjű Stöber-szilikarészecskék

3. ábra. 350 nm átmérőjű Stöber-szilikarészecskékből készült egy- (a) és kétrétegű (b) LB-film FESEM-felvétele.

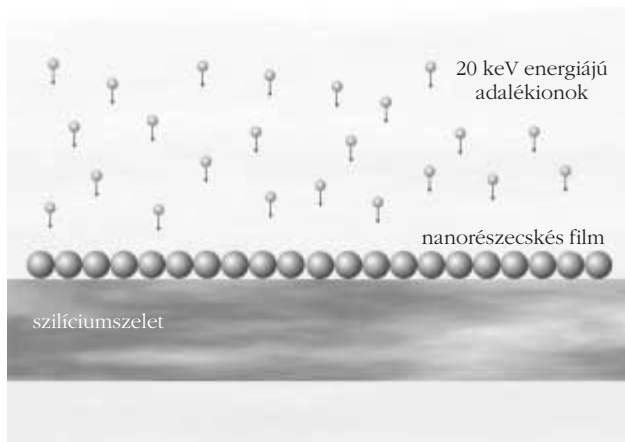


LB-rétegeit használjuk maszkként adalékionok implantációjakor (4. ábra). A részecskék átmérőjének pontos ismeretében (Monte-Carlo szimulációk alapján) jól megválasztható az az implantációs energia, amelynél az ionok biztosan megállnak a részecskékben, köztük pedig eléri a hordozó felületét. A szilíciumszelet felső rétegében így periodikus adalékkoncentráció-eloszlást hozunk létre. A maszkréteg eltávolítása és megfelelő hőkezelés (a keltett rácshibák relaxációja és az implantált adalékionok elektromos aktiválása) után – a szilícium elektrokémiai marásával alakítható domborzati struktúrává (5. ábra). Erről az eljárásról és alkalmazási lehetőségeiről bővebben [4]-ben olvashatunk. Most elég annyit tudunk, hogy a marás preferenciálisan ott zajlik, ahol a lyukak – mint töltéshordozók – koncentrációja nagyobb. Ahol a marási front áthaladt, pórusos tartományok alakulnak ki. A „szivacsbeli” pórusok mérete és a megmaradt kristályos szilíciumváz falvastagsága a marás elektromos paramétereinek és a szelet adalékkoncentrációjának függvénye. Esetünkben a pórusok mérete körülbelül 10–15 nm. A pórusos részek végül lúgos marással egyszerűen leoldhatók.

Változatos szerkezetek reményében implantáljunk p- és n-típusú szilíciumot bórral is, foszforral is! A különböző eseteket az áttekinthetőség kedvéért – néhány számszerű adattal – az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A periodikus szerkezetek kialakulásáról közvetlenül a marás után tudomást szerezhetünk, mert a diffrakció már szabad szemmel is megfigyelhető! A félbetört minták egyik feléről lúgos marással oldjuk le a pórusosra mart részeket, ezekről téremisszós pásztázó elektronmikroszkóppal (FESEM) felülnézeti képeket, a változatlanul hagyott darabokról keresztmetszeti felvételeket készíthetünk.

4. ábra. A kulcslépés szemléltető ábrája: szilika LB-film alkalmazása maszkként az ionimplantációhoz.

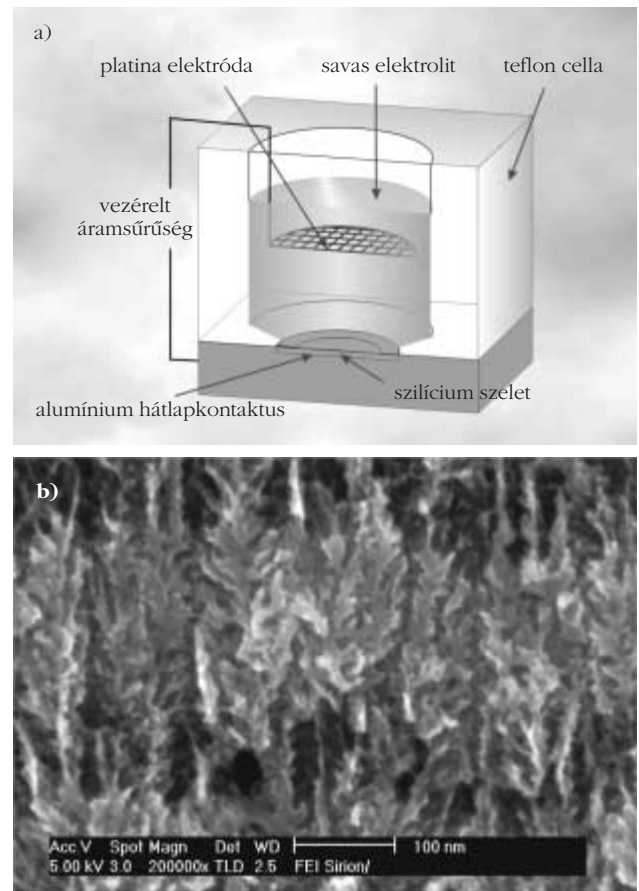


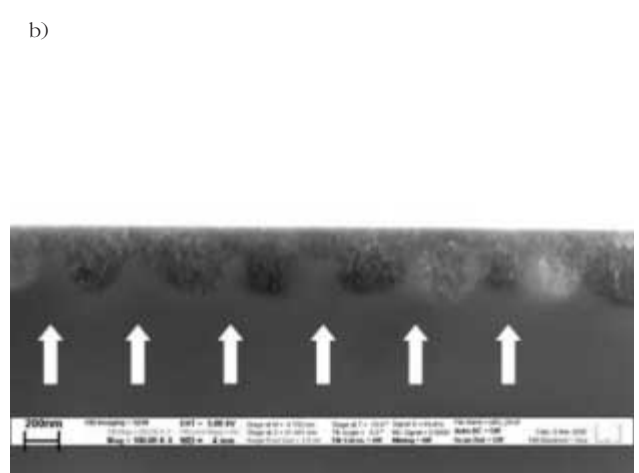
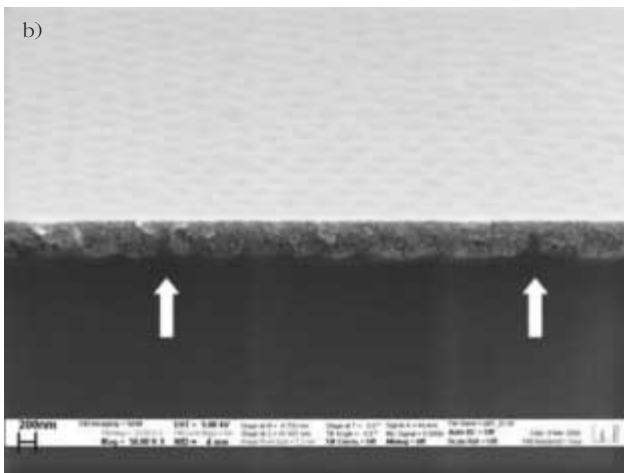
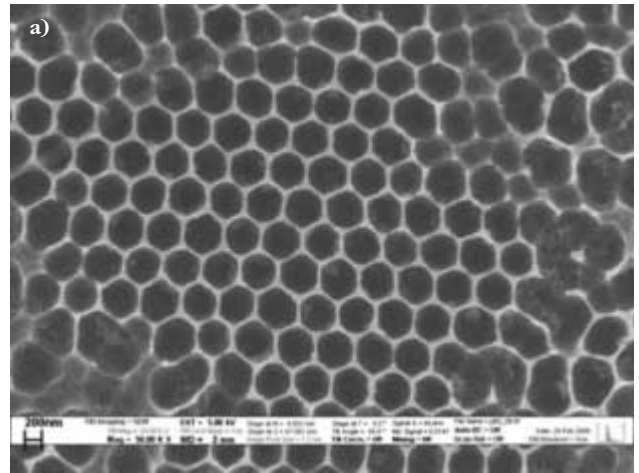
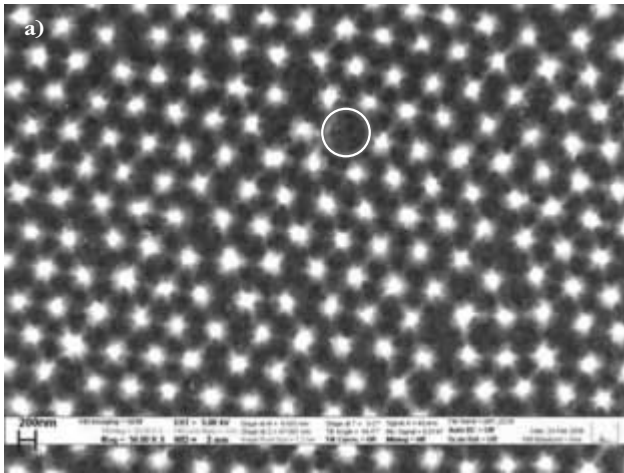
1. táblázat			
A kísérletsorozat főbb technológiai paramétereinek összefoglalása			
implantált ionok (20 keV, 10^{14} ion/cm ²) relaxáció: 600 °C, 30 min; aktiválás: 900 °C, 60 min			
kiindulási szelet (100)	bór (120 nm, 10^{19} cm ⁻³)		foszfor (50 nm, 10^{19} cm ⁻³)
p-típusú (10–15 Ωcm) (10^{15} cm ⁻³)	egyrétegű maszk 7:3 HF:etanol; 25 mA/cm ² ; 12 s	kétrétegű maszk 7:3 HF:etanol; 25 mA/cm ² ; 12 s	egyrétegű maszk 7:3 HF:etanol; 25 mA/cm ² ; 12 s
n-típusú (4–6 Ωcm) (10^{15} 1/cm ³)	egyrétegű maszk 7:3 HF:etanol; 25 mA/cm ² ; 14 s előlap-megvilágítás		egyrétegű maszk 7:3 HF:etanol; 25 mA/cm ² ; 14 s előlap-megvilágítás

Az eredményül kapott szerkezetek és kialakulásuk értelmezése

Az egyrétegű LB-maszkon keresztül bórral implantált, p-típusú minta (6. ábra) esetén a marás preferenciálisan az implantált régiókban zajlott, vagyis a nanorészecskék közti „hézagoknak” megfelelő felületen. Ennek bizonyítékát is felfedezhetjük, például a 6.a ábrán látható felülnézeti képen. Ahol a maszkoló LB-rétegben részecskévakancia – befagyott lyuk – volt, a kristályos szilícium oszlop hiányzik,

5. ábra. Az elektrokémiai marató cella sematikus rajza (a) és mikropórusos szilícium réteg keresztmetszeti FESEM-felvétele (b).





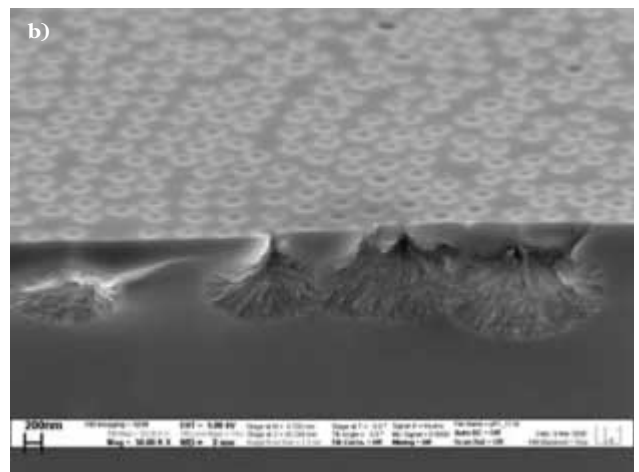
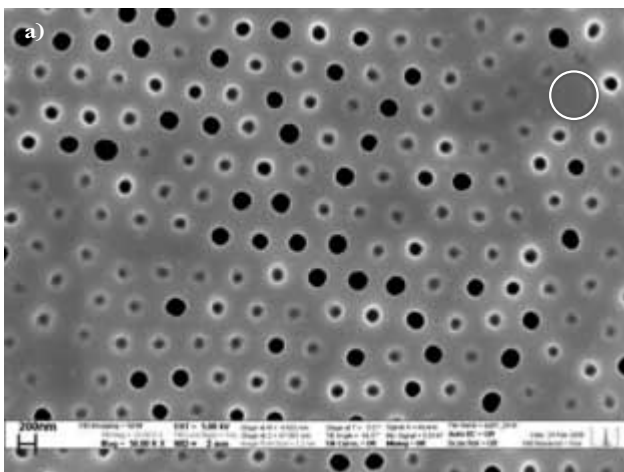
6. ábra. A bórral implantált p-típusú minta felülnézeti FESEM-felvételei a pórusos tartományok leoldása után (a), illetve megdöntött keresztmetszeti képe a lúgos marás előtt (b). A nyilak a kristályos szilíciumoszlopokat jelölik.

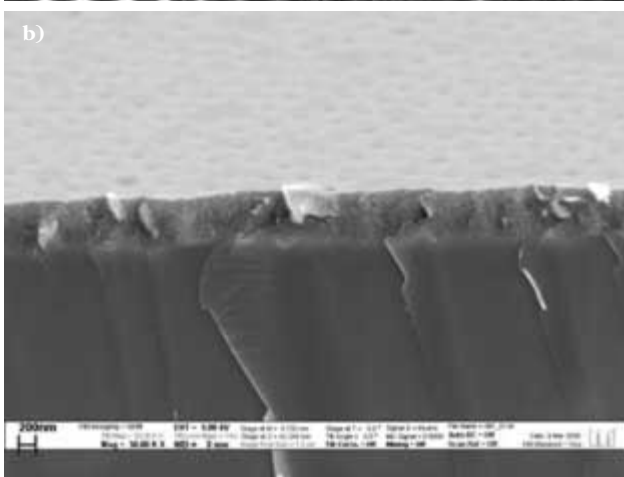
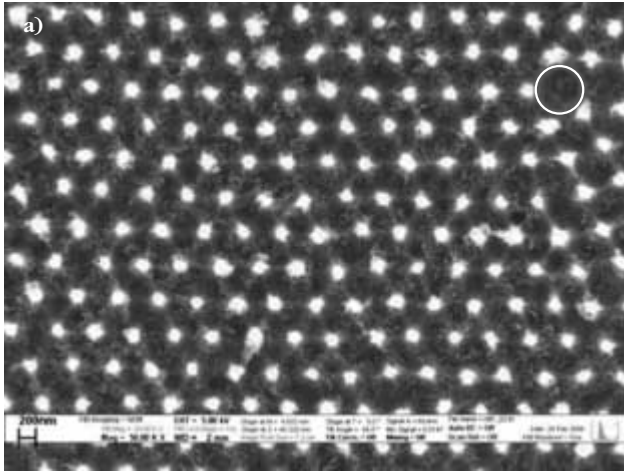
7. ábra. Kétrétegű LB-maszkon keresztül bórral implantált p-típusú minta felülnézeti FESEM-felvételei a pórusos szilícium leoldása után (a), illetve keresztmetszeti képe a pórusos tartományok leoldása előtt (b). A nyilak a pórusos tartományokat elválasztó kristályos szilícium-„gátakat” jelölik.

ennek helyét jelöli (fehér) kör. A megdöntött keresztmetszeti képen (6.b ábra) nyilakkal jelöltük azokat a kristályos szilíciumoszlopokat, amelyek szerencsésen a töret vonalába estek. A minta felületén látható, rendezetten álló sötét foltok a kristályos oszlopok tetejét jelentik, a köztük lévő világos területek pedig pórusosak.

A kétrétegű LB-maszk alkalmazásával készült p-típusú, bórral implantált mintánál az ionok – a szoros illeszkedés geometriájából adódóan – egy közel kör alakú, körülbelül 60 nm átmérőjű ablakon keresztül érheték el a szilíciumhordozót. Az elektrokémiai marás során a marási front ezekből a kör alakú imp-

8. ábra. A foszforral implantált p-típusú minta felülnézeti FESEM-felvételei a lúgos marás után (a), illetve megdöntött keresztmetszeti képe (b).



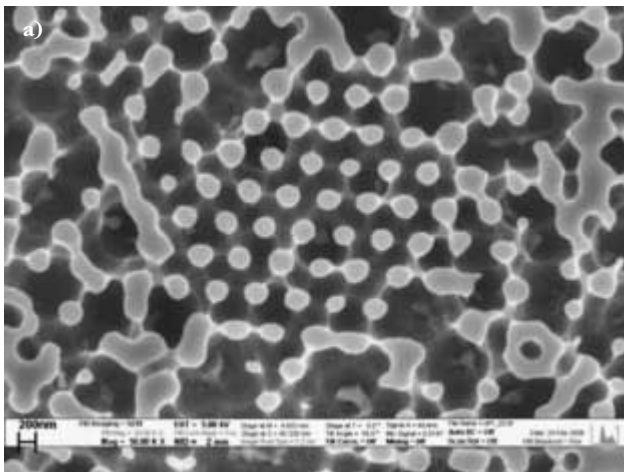


9. ábra. A bórral implantált n-típusú minta felülnézeti FESEM-felvételei a pórusos tartományok leoldása után (a), illetve megdöntött keresztmetszeti képe a pórusos szilícium leoldása előtt (b).

lantált területekből indult, és haladt lefelé, illetve oldalra. Így jött létre a 7. ábrán látható méhsejtszerű szerkezet.

A 7.b ábrán látható keresztmetszeti képen nyilak jelölik a pórusos területeket elválasztó kristályos szilíciumgátakat.

10. ábra. A foszforral implantált n-típusú szeletről készült felülnézeti FESEM-felvételek a pórusos szilícium leoldása után (a), illetve a megdöntött keresztmetszeti kép a lúgos marás előtt (b).

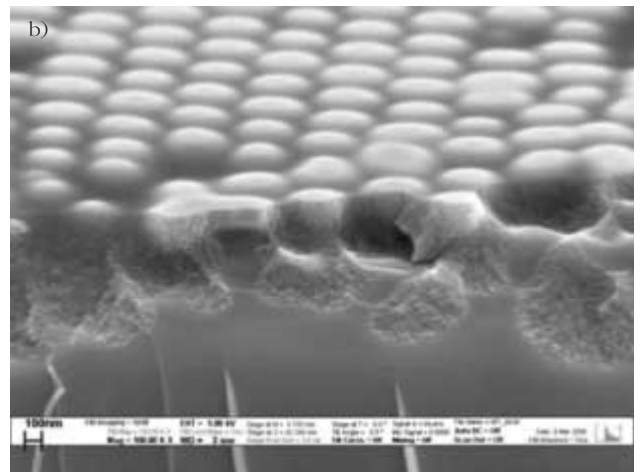


Az egyrétegű maszkon keresztül foszforral implantált, p-típusú szelet esetén a marás ott zajlott, ahol az ionok nem érték el a hordozót, tehát a maszkként szolgáló nanogömbök alatt. A maszkoló LB-filmbeli tökéletlenségek – hasonlóan az első mintához – itt is felfedezhetők a 8.a ábra felülnézeti felvételén. A keresztmetszetről készült kép (8.b ábra) rendkívül érdekes! Látható, hogy a felület nem-implantált területeiről indult marási front végig bezárva haladt az át-implantált térfogat által határolt részben, majd túljutva az ionok behatolási mélységén kiszabadult, izotróp módon haladt tovább. Így keletkeztek ezek a pórusos szilíciummal töltött zsákok.

A bórral implantált n-típusú minta esetén a marás az implantált tartományokban zajlott preferenciálisan – hasonlóan a bórral implantált p-típusú szelethez. A 9. ábra (a) felvételén látható, hogy a szerkezet is azonos, kristályos szilíciumoszlopok maradtak a nanorészecskék által maszkolt területeken. Az LB-film átöröklött hibái itt is megfigyelhetők. A törettel ez esetben nem volt szerencsénk, a 9. ábra (b) része nem szolgáltat további információt.

A foszforral implantált n-típusú szelet adta a legkevésbé tiszta struktúrát az elektrokémiai marás után, ezt láthatjuk a 10. ábra (a) részén. A keresztmetszeti kép (10.b ábra) tanúsága szerint a marás preferenciálisan – a várakozásoknak megfelelően – az implantált tartományokban zajlott. Ezenkívül megfigyelhetjük, hogy a marási front elérve az ionok behatolási mélységét itt is izotróppá vált, megindult a nem-implantált kristályos területek alámarása. A pórusos tartományok leoldásakor egyes helyeken az alámart kristályos szigetek felszakadhattak, ez okozta a nagyobb kiterjedésű hibadús régiók kialakulását.

Említést érdemel még, hogy a mintasorozatról készült keresztmetszeti képek analízise alapján az elektrokémiai marás során kialakult pórusos réteg vastagságára p-típusú alapszelet esetén 400–450 nm-t, míg az n-típusú mintáknál 500–550 nm-t mértünk, tehát szerkezeteink mélysége-magassága ebbe a nagyságrendbe esik.



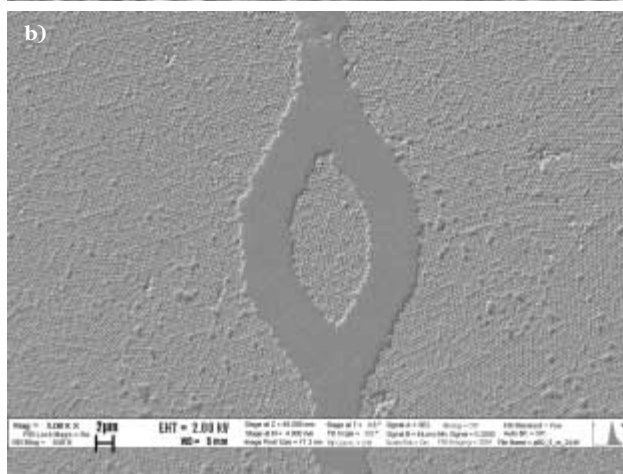
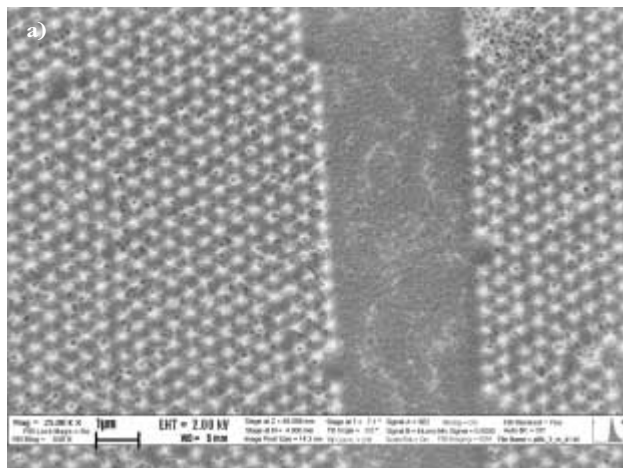
Merre tovább?

Az elektrokémiai marás paramétereinek optimalizációján és a technológia teljesítőképességének felderítésén túl (pl. milyen magas szilíciumoszlopok készíthetők így?), a bórral implantált p- és n-típusú minták esetén izgalmas lehetőség lenne, ha a marás során a marási áramsűrűség periodikus változtatása – a várakozásoknak megfelelően – periodikus porozitású tartományok létrejöttét eredményezné a kristályos oszlopok között. Ezzel három dimenzióban periodikus fotonikus kristályt kapnánk, melynek periodicitása és (effektív) törésmutató-kontrasztja tág határok közt beállítható. És mindez immár egyszerűen, nagy térfogásban is létrehozható!

Az egyik mintatípus esetében volt egy külön várakozásunk is. Fotonikus szerkezetek kialakítása gyakran makropórusos szilíciumból történik [4]. A rendezett pórusszerkezet létrehozásához a felület előmintázása szükséges, amit többnyire – a már említett módokon – elektronsugaras litográfiával vagy fókuszált ionnyalábbal végeznek. A foszforral implantált p-típusú minta esetén az elektrokémiai marást rövidebb ideig végezve éppen a szükséges rendezett előmintázatot kapjuk – természetesen, amíg a marási front nem éri el az implantált régió alját. Tehát egy rövid idejű elektrokémiai maratás után folytathatjuk az eljárást a p-típusú szelet makropórusos marásának megfelelő módon.

Végezetül szeretnénk rámutatni – tekintve, hogy a Langmuir-részecskés filmek szükségszerűen tartalmaznak hibákat, hibahelyeket – célunk az eljárás alkalmazhatóságának demonstrálása volt. Az igazi áttörést eljárásunk kombinálása adhatja új, önszervező, szerves kémiai módszerekkel. Az általuk eredményezett rendszereket „sablonként” felhasználva, tökéletesen rendezett és hibamentes, szilikagömbökből álló, egy-, illetve többretegű filmek, ezáltal hibátlan fotonikus szerkezetek hozhatók létre.

A cikk terjedelmi korlátai nem teszik lehetővé, hogy a következő – a téma szervesen folytatását jelentő – kísérletről is beszámoljunk. Így csak megemlíteni szeretnénk, hogy következő lépésünk annak bemutatása volt, hogyan lehet a maszkoló LB-filmet mikrométeres skálán tetszőlegesen strukturálni, megmintázni. Ezáltal – egyszerűen előállítható fotonikus kristályhullámvezetők reményében – például utcát nyitni a kristályos szilíciumoszlopok erdejében (11. ábra).



11. ábra. Strukturált LB-filmeken keresztül bórral implantált, p-típusú szelet felületén kialakított, kristályos szilícium-oszlopokkal körülvett kanyonok.

Irodalom

1. Gyulai J.: Nanotudomány, nanotechnológia. *Fizika Szemle* 57/2 (2007) 71.
2. Márk G.I., Bálint Zs., Kertész K., Vértesy Z., Bíró L.P.: A biológiai eredetű fotonikus kristályok csodái. *Fizikai Szemle* 57/4 (2007) 116.
3. Kroó N.: Fényes új világ: egy új típusú fény és alkalmazásai. *Fizikai Szemle* 57/2 (2007) 37.
4. Nagy N., Volk J., Tóth A.L., Hámosi A., Bársony I. Optikai érzékelők nanoszerkezetű szilíciumból. *Élet és Tudomány* 36 (2006) 1130.
5. Deák A., Bancsi B., Tóth A.L., Kovács A.L., Hórvölgyi Z.: Complex Langmuir-Blodgett films from silica nanoparticles: an optical spectroscopy study. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 278 (2006) 10.
6. Nagy N., Pap A.E., Deák A., Horváth E., Volk J., Hórvölgyi Z., Bársony I.: Large area self-assembled masking for photonics applications. *Applied Physics Letters* 89 (2006) 063104.

ОГЛАВЛЕНИЕ

И. Альвар: Первый полет космической эры
Соревнование научных исследований (Д. Кадар, И. Баршонь)
Д. Гергель, Ш. Гурбан, А. Шуйюк, М. Меньгард: Определение параметров транспортных процессов электронов
Г. Вертеши, М. Пардаби-Хорват: Магнитное поведение монокристаллических микрочастиц
Ж. Золиани, Н. Хан, Г. Батистиг: Роль канального эффекта в электронных пучках приборов аналитики и ионной имплантации
Т. Лонер, Д. Гергель, П. Петрик, М. Фрид: Применение эллипсометрии в исследованиях полупроводниковой физики
Н. Надь, А.Э. Пап, А. Дзак, Э. Хорват, З. Горбёлди, И. Баршонь: Периодические наноструктуры на макроскопических поверхностях

А. Берни: Движение электронов в белках
И. Сергени: Роль коллективного обучения, науки и развития технологий в энергетической политике
Р. Ланг: Аллея ученых

ОБУЧЕНИЕ ФИЗИКЕ

Высший учебный курс «Обучение физике» на Будапештском университете им. Этвеша (А. Югас)
Отчет Рокара (интервью Ж. Сладу с П. Чер.мелеи)

ОБЪЯВЛЕНИЯ-КОНКУРСЫ

ПРОИСХОДЯЩИЕ СОБЫТИЯ