

**Pécsi Tudományegyetem**

Fizika Doktori Iskola  
Nemlineáris optika és Spektroszkópia Program

**Doktori Disszertáció Tézisei**

**Plazmonikus, periodikus és kombinatorikus  
felületi vékonyrétegek optikai minősítése  
szenzorikai alkalmazásokhoz**

**Kalas György Benjamin**

Témavezető: **Dr. Petrik Péter**

Tudományos Tanácsadó

EK MFA



Pécs, 2022

## Háttér és célkitűzések

Modern világunk nem jöhetett volna létre az anyag nanométeres tartományban történő pontos és rutinszerű manipulálása nélkül. Ennek hiányában a legújabb infokommunikációs, optikai és szenzorikai alkalmazások egyike sem könnyíthetné meg mindennapi életünket.

Az egyik legelterjedtebb segédeszközt e nanométeres struktúrák tulajdonságainak felderítésére és minőségének ipari környezetben történő jellemzésére az ellipszometria [1] szolgáltatja. Az ellipszometria segítségével vékonyrétegek optikai jellemzőit és rétegvastagságát (általában 1-2 nm és pár mikron között) határozhatjuk meg roncsolásmentesen és viszonylag gyorsan. Felhasználási területeit többek között a félvezető eszközök, optikai és biológiai bevonatok, védőrétegek alkalmazásánál találjuk meg [2].

Összevetve más vékonyréteg vizsgálati módszerekkel [3] az ellipszometriai módszer egyedülálló tulajdonsága az érzékenység, a roncsolásmentesség, a sebesség és a szilárd-folyadék határfeületek elérésének együttes képessége egy jelentős transzparens hullámhossztartományban.

Az optikai szenzor konstrukciók száma és elterjedtsége folyamatosan növekszik napjainkban. Ezen struktúrák vizsgálatához az

---

ellipszometria főként a fázis mérésének képességére épülő, kvantitatív spektroszkópiai képességeivel tud hozzájárulni, elsősorban a felületi folyamatok értelmezésével, valamint egyszerűbb szenzor konstrukciók kifejlesztéséhez hozzájáruló ismeretek feltárásával. Egyedi problémák esetén relatíve egyszerű és olcsó hardverelemekből építhető nagyérzékenységgű berendezés a megfelelő kalibrációs és kiértékelési ismeretek birtokában.

Az ellipszometriai fejlesztésekben napjainkban három jelentős területen tapasztalható aktív kutatómunka: (i) optikai konfigurációk fejlesztése, (ii) felületi nanoanyagok fejlesztése, (iii) a mért optikai jelek értelmezéséhez szükséges elméleti és kiértékelési technikák fejlesztése. Doktori munkámban célul tűztem ki mindhárom területhez való hozzájárulást. Multiréteg és kombinatorikus elven készült nanoanyagokat fejlesztettem az elérhető érzékenység növelése és a sokoldalú spektroszkópiai felhasználhatóság céljából. Modelleztem a készült anyagok spektrális és szerkezeti tulajdonságait, valamint azok szenzorikai elvű optikai válaszát. Vizsgáltam a rendszerek érzékenységét és korlátait, amivel hozzá kívántam járulni a tématerületen új kutatási irányok nyitásához, és a szenzorikában használható ismeretek feltárásához.

A doktori munka egyik célkitűzése volt, hogy egy, az általunk al-

---

kalmazott formában új mintakészítési eljárással, a kombinatorikus DC-magnetronos rétegleválasztással készült rétegrendszerek összetételfüggő optikai tulajdonságait meghatározom, így demonstrálva a módszerben rejlő páratlan lehetőségeket. A kombinatorikus leválasztással készült minták tulajdonsága, hogy a szubsztrátra leválasztott réteg összetétele (és akár vastagsága is) kontrolláltan változik a minta pozíciója mentén. A kombinatorikus mintakészítés előnye, hogy a teljes összetétel tartomány előállítható egyazon leválasztási eljárás során, ugyanazon a szubsztráton, így nagyban csökkentve a kísérlet bizonytalan paramétereit. Szintén jelentősen redukálódik az előállított minták száma, így a további vizsgálatok jobban kézben tarthatók, kevésbé időigényesek. Az ellipszometriai mérések ezen vizsgálatokhoz ideális mérési technikát biztosítanak, hiszen kis laterális felbontással, roncsolásmentesen végezhető vizsgálatok, felfedve a kombinatorikus minták optikai tulajdonságait.

A kombinatorikus mintakészítés lehetőségeit előbb, egy már nagy kutatási múltú anyagi rendszeren, az a-SiGe esetén demonstrálok. Ezután egy, a bioszenzorikában izgalmas kombinatorikus mintán, az AgAl vékonyrétegen mutatom be az összetételfüggő optikai tulajdonságok hasznosításának egy lehetséges módját. Utóbbi esetben céлом - a kombinatorikus vékonyréteg optikai tulajdonságainak meghatározása mellett - hogy az összetétel

---

változtatásával az érzékeny hullámhossztartományt (rezonancia-csúcsok spektrális pozícióját) is nagyban változtassam, így akár egy beesési szög esetén is több hullámhosszas bioszenzorikai mérést valósíthatunk meg.

Másik célkitűzésem egy, az ultraibolya tartományban működő bioszenzor struktúra optikai vizsgálata KR-elrendezésben. Ehhez a feladathoz is ideális választás a SE, hiszen spektrálisan a megfelelő tartományban végezhetőek el a mérések, illetve a struktúráról visszaverődő fény fázis-információja hozzájárul a bioszenzorikai struktúra érzékelési képességeinek jellemzéséhez. E célból egy dielektrikum Bragg-multiréteg struktúra (BMS) érzékelési tulajdonságait vizsgáltam az ultraibolya tartományban, mind numerikus, mind pedig kísérleti úton.

A BMS struktúra képességeit ezután az egyik legelterjedtebb plazmonikus struktúra (Au vékonyréteg) képességeivel is összehasonlítom, kiemelve a kísérleti elrendezésből származó tökéletlenségek (mind az elkészült mintából, mind pedig az ellipszometriai érzékelésből adódó) hatását a két rendszer érzékelési tulajdonságaira.

## Alkalmazott módszerek

A dolgozatban SE segítségével vizsgáltam különféle rétegstruktúrákat, amelyek elektronsugaras leválasztással, valamint RF- és DC magnetronos porlasztással készültek. Utóbbi leválasztás esetén ezek mikro-kombinatorikus módszerrel készültek, aminek eredményeként az egyes mintákon a teljes  $x$  összetétel tartományt sikerült lefedni ( $0 \leq x \leq 1$ ). A rétegeket egy rozsdamentes acélból készült ultranagy-vákuum rendszerben növesztették DC magnetron porlasztásos módszerrel, egy felskálázott eszköz [4] felhasználásával. Ezt eredetileg transzmissziós elektronmikroszkóphoz használják, mintapreparálására. Az itt használt elrendezésben egy relé mozog a minta felett, amin egy  $1 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ -es rés került kialakításra. A relé finom lépésekben mozog, szinkronban a két magnetron forrás teljesítményének változtatásával, így a minta egyik végén az egyik target anyagárama 100%, amely a rés mozgatásával fokozatosan 0 %-ra csökken a minta túlsó végének elérésekor. A másik target esetén pedig ugyanígy szinkronban van vezérelve a teljesítmény, az anyagáram pedig az első targetéhez képest a másik irányban változik.

A szenzorikai alkalmazásokhoz készült struktúrákat egy, az ilyen irányú vizsgálatokra optimalizált, a teljes belső visszaverődést

felhasználó ellipszometriai elrendezésben is vizsgáltam. Ezek az elrendezések már régóta használatban vannak [5] és széleskörben elterjedtek [6]. A módszer fontos előnye a "hagyományos" reflexiós elrendezésekhez képest, hogy a beeső fénysugár nem halad át a vizsgált folyadék közege, így az abban létrejövő törésmutató perturbációk kevésbé limitálják a mérés érzékenységét. Másik előnyük, hogy a folyadékok abszorpciója ebben az esetben nem szűkíti le a lehetséges spektrális érzékelési tartományt, így például vizes közeg esetén az IR tartományban is végezhető mérések. SPR elrendezést ellipszometriával használva, az aranyréteg felületén kialakuló réteget általában sokkal érzékenyebben nyomonkövethetünk, mint egyszerűen csak ellipszometriát használva [7]. Ezt a kombinált mérési módszert teljes belső visszaverődéses ellipszometriának (Total Internal Reflection Ellipsometry, [TIRE]) [8] vagy plazmon rezonancia erősített ellipszometriának (Surface Plasmon Resonance Enhanced Ellipsometry, [SPREE]) [9] szokás nevezni a szakirodalomban.

Az egyes struktúrák SE vizsgálatát Rutherford ionvisszaszórásos spektroszkópia (Rutherford backscattering spectrometry, [RBS]) [10], ERDA (Elastic recoil detection analysis) [11], transzmissziós elektronmikroszkópia (Transmission electron microscopy, [TEM]) is kiegészítette. Ezen kívül numerikus transzfer mátrixos és vége-selemes szimulációk segítségével is alátámasztásra kerültek a

kapott mérési eredmények.

## Tézispontok

A dolgozatban bemutatott új tudományos eredményeket az alábbiakban foglalom össze:

1. Meghatároztam DC porlasztásos módszerrel kombinatorikusan leválasztott, különböző koncentrációban hidrogénezett amorf  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  minták dielektromos függvényeit a teljes  $0 \leq x \leq 1$  összetétel tartományban. A minták optikai tulajdonságaihoz meghatároztam a legmegfelelőbb optikai modellt és az összetétel függvényében meghatároztam a modellben szereplő paraméterek változását. Azonosítottam a lineáris  $n - k$  tartományokat az egyes minták esetén. [S1]

2. Meghatároztam folytonosan változó összetételű és vastagságú, szilíciumnitrid fedőréteggel stabilizált  $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}$  vékonyréteg optikai tulajdonságait a teljes  $0 \leq x \leq 1$  összetétel tartományban. Kísérletileg demonstráltam annak szenzorikai alkalmazhatóságát az UV-VIS-NIR hullámhossz tartományokban. [S2]



3. Kretschmann-Raether elrendezésű folyamatkövető ellipszometriai mérést valósítottam meg az ultraviola tartományban rezonáns Bragg dielektrikum rétegszerkezet használatával. A struktúra érzékelési képességeit kísérletileg demonstráltam eltérő törésmutatójú oldatok, valamint fibrinogén fehérjeoldat segítségével. Kimutattam a fókuszált nyaláb okozta szögkiszéledés miatti depolarizáció hatását a struktúra tulajdonságaira. [S3]
4. Numerikus számolás segítségével vizsgáltam Bragg dielektrikum rétegszerkezetet, valamint arany réteget használó SPR szenzor esetén az elérhető - tömbi törésmutatóra vonatkozó - érzékenységeket különböző, ideálistól eltérő körülmények között. Kísérleti eredményekkel jól megegyezően megmutattam, hogy arany réteget használó SPR szenzornál - az érzékenység csökkenésével egyidejűleg - nagy hullámhossz tartományban lineáris eltolódás figyelhető meg az elnyelési csúcsban, a beesési szög kiszéledése miatt fellépő depolarizáció miatt, tömbi törésmutató változás közben. [S3]

## Publikációk jegyzéke

# Az értekezéshez kapcsolódó saját publikációk

## Referált folyóiratban megjelent publikációk

- [S1] Kalas, B.; Zolnai, Z.; Sáfrán, G.; Serényi, M.; Agócs, E.; Lohner, T.; Németh, A.; Nguyen, Q. K.; Fried, M.; Petrik, P., *Micro-combinatorial sampling of the optical properties of hydrogenated amorphous  $Si_{1-x}Ge_x$  for the entire range of compositions towards a database for optoelectronics*. Sci Rep 10, 19266 (2020). (IF = 3.99)
- [S2] Kalas, B.; Sáfrán, G.; Serényi, M.; Fried, M.; Petrik, P., *Optical properties of combinatorial  $Ag_xAl_{1-x}$  nanostructure for optical sensing applications*. Pozitív bírálat az *Applied Surface Science* folyóiratban (2022) (IF = 6.18)
- [S3] Kalas, B., Ferencz, K.; Saftics, A.; Czigány, Z.; Fried, M.; Petrik, P., *Bloch surface waves biosensing in the ultraviolet wavelength range – Bragg structure design for investigating protein adsorption by in situ Kretschmann-Raether el-*

---

*lipsometry*, Applied Surface Science, Volume 536, 2021,  
147869 (IF = 6.18)

## Az értekezéshez nem kapcsolódó saját publikációk

### Referált folyóiratban megjelent publikációk

- [K1] Jankovics, H.; Szekér, P.; Tóth, É.; Kakasi, B.; Lábadi, Z.; Saftics, A.; **Kalas, B.**; Fried, M.; Petrik, P.; Vonderviszt, F., *Flagellin-based electrochemical sensing layer for arsenic detection in water*, Sci Rep 11, 3497 (2021)
- [K2] Bukovinszky, K.; Szalóki, M.; Csarnovics, I.; Bonyár, A.; Petrik, P.; **Kalas, B.**; Daróczy, L.; Kéki, S.; Kőkényesi, S.; Hegedűs C., *Optimization of Plasmonic Gold Nanoparticle Concentration in Green LED Light Active Dental Photopolymer*, Polymers, 13, 275 (2021)
- [K3] Pósa, L.; Molnár, Gy.; **Kalas, B.**; Bajji, Z.; Czigány, Z.; Petrik, P.; Volk, J., *A Rational Fabrication Method for Low Switching-Temperature VO<sub>2</sub>*, Nanomaterials, 11, 212 (2021)

- 
- [K4] Romanenko, A.; **Kalas, B.**; Hermann, P.; Hakkel, O.; Illés, L.; Fried, M.; Fürjes, P.; Gyulai, G.; Petrik, P., *Membrane-Based In Situ Mid-Infrared Spectroscopic Ellipsometry: A Study on the Membrane Affinity of Polylactide-co-glycolide Nanoparticulate Systems*, *Anal. Chem.*, **93**, 2, 981–991, (2021)
- [K5] Lábadi, Z.; **Kalas, B.**; Saftics, A.; Illés, L.; Jankovics, H.; Bereczk-Tompa, É.; Sebestyén, A.; Tóth, E.; Kakasi, B.; Moldovan, C.; Firtat, B.; Gartner, M.; Gheorghe, M.; Vonderviszt, F.; Fried, M.; Petrik, P., *Sensing Layer for Ni Detection in Water Created by Immobilization of Bioengineered Flagellar Nanotubes on Gold Surfaces*, *ACS Biomaterials-Science & Engineering* **6** : 7 pp. 3811-3820. , 10 p. (2020)
- [K6] Sáfrán, G.; Szász, N.; Dobrik, G.; **Kalas, B.**; Serényi, M., *Smart gas dosage by a peristaltic pump for reactive RF sputtering of composition spread combinatorial hafnium-oxy-nitride layers*, *VACUUM* **182** Paper: 109675 , 4 p. (2020)
- [K7] Soleimani, S.; **Kalas, B.**; Horváth, Z.E.; Zolnai, Z.; Czigan, Z.; Németh, A.; Petrik, P.; Volk, J., *Optimization of co-sputtered  $Cr_xAl_{1-x}N$  thin films for piezoelectric MEMS*

---

*devices* Journal of Materials Science: Materials in electro-  
nics 31 : 11 pp. 8136-8143. , 8 p. (2020)

[K8] Kalas, B.; Agócs, E.; Romanenko, A.; Petrik, P., *In Situ Characterization of Biomaterials at Solid-Liquid Interfaces Using Ellipsometry in the UV-Visible-NIR Wavelength Range* Physica Status Solidi A-Applications and materials science 216 : 13 Paper: 1800762 , 9 p. (2019)

[K9] Petrik, P.; Romanenko, A.; Kalas, B.; Péter, L.; Novotny, T.; Perez-Feró, E.; Fodor, B.; Agocs, E.; Lohner, T.; Kurunczi, S.; Stoica M., Gartner M.; Hózer Z., *Optical Properties of Oxidized, Hydrogenated, and Native Zirconium Surfaces for Wavelengths from 0.3 to 25  $\mu\text{m}$  - A Study by Ex Situ and In Situ Spectroscopic Ellipsometry* Physica Status Solidi A-Applications and materials science 216 : 8 Paper: 1800676 , 6 p. (2019)

[K10] Serényi, M.; Csík, A.; Hámori, A.; Kalas, B.; Lukács, I.; Zolnai, Zs.; Frigeri, C., *Diffusion and reaction kinetics governing surface blistering in radio frequency sputtered hydrogenated  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) thin films* Thin Solid Films 679 pp. 58-63. , 6 p. (2019)

[K11] Lohner, T.; Kalas, B.; Petrik, P.; Zolnai, Z.; Serényi, M.; Sáfrán, G. *Refractive Index Variation of Magnetron-*

---

*Sputtered a-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> by “One-Sample Concept” Combinatory.* Appl. Sci. 2018, 8, 826.

- [K12] Agócs, E.; Zolnai, Z.; Rossall, A. K.; van den Berg, J. A.; Fodor, B.; Lehninger, D.; Khomenkova, L.; Ponomaryov, S.; Gudymenko, O.; Yukhymchuk, V.; Kalas, B.; Heitmann, J.; Petrik, P., *Optical and structural characterization of Ge clusters embedded in ZrO<sub>2</sub>*, Applied Surface Science 421 pp. 283-288. , 6 p. (2017)
- [K13] Kalas, B.; Nádor, J.; Agócs, E.; Saftics, A.; Kurunczi, S.; Fried, M.; Petrik, P., *Protein adsorption monitored by plasmon-enhanced semi-cylindrical Kretschmann ellipsometry* Applied Surface Science 421 pp. 585-592. , 8 p. (2017)
- [K14] Kalas, B.; Pollakowski, B.; Nutsch, A.; Streeck, C.; Nádor, J.; Fried, M.; Beckhoff, B.; Petrik, P., *Ellipsometric and X-Ray Spectrometric Investigation of Fibrinogen Protein Layers* Physica Status Solidi C-Current Topics in solid state physics 14 : 12 Paper: 1700210 (2017)
- [K15] Petrik P.; Sulyok A; Novotny T.; Perez-Feró E.; Kalas, B.; Agócs E.; Lohner T.; Lehninger D.; Khomenkova L.; Nagy R.; Heitmann J.; Menyhárd M.; Hózer Z. *Optical properties of Zr and ZrO<sub>2</sub>* Applied Surface Science 421 pp. 744-747. , 4 p. (2017)

- 
- [K16] Agócs, E.; Kozma, P.; Nádor, J.; Hámori, A.; Janosov, M.; **Kalas, B.**; Kurunczi, S.; Fodor, B.; Ehrentreich-Förster, E.; Fried, M.; Horváth, R.; Petrik, P., *Grating coupled optical waveguide interferometry combined with in situ spectroscopic ellipsometry to monitor surface processes in aqueous solutions*, Applied Surface Science 421 : Part B pp. 289-294. , 6 p. (2017)
- [K17] Nádor, J.; **Kalas, B.**; Saftics, A.; Agócs, E.; Kozma, P.; Körösi, L. ; Székács, I.; Fried, M. ; Horváth, R.; Petrik, P. *Plasmon-enhanced two-channel in situ Kretschmann ellipsometry of protein adsorption, cellular adhesion and polyelectrolyte deposition on titania nanostructures* Optics Express 24 : 5 pp. 4812-4823. , 12 p. (2016)

## Könyvfejezet

- [B1] Saftics, A.; Türk, B.; Sulyok, A.; Nagy, N.; Agócs, E.; **Kalas, B.**; Petrik, P.; Fried, M.; Khánh, N. Q.; Prósz, A.; Kamarás, K.; Székács, I.; Horváth, R.; Kurunczi, S., *Dextran-based Hydrogel Layers for Biosensors a Nanobio-material Engineering* című könyvben (P. Chandra, R. Prakash (eds.), ISBN 978-981-32-9839-2 (2020))

## Felhasznált Irodalom

- [1] H. Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007. ISBN: 9780470016084.
- [2] H. Tompkins és E. A. Haber. *Handbook of Ellipsometry*. Materials Science and Process Technology. William Andrew Pub.; Springer, 2005. ISBN: 9780815514992.
- [3] D Abou-Ras, Raquel Caballero, Christian Fischer, Christian A. Kaufmann, Iver Lauermann, Roland Mainz, Harry Mönig, A Schöpke, Christiane Stephan-Scherb, C Strebeck, Susan Schorr, A Eicke, M. Döbeli, Joachim Hinrichs, Tim Nunney, H Dijkstra, Vicki Hoffmann, D Klemm és I Kötschau. *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* 17 (2011), 728–51. old.
- [4] György Sáfrán. *Ultramicroscopy* 187 (2018), 50–55. old.
- [5] F. Abelès. *Thin Solid Films* 34.2 (1976), 291–302. old. ISSN: 0040-6090.
- [6] Thomas Oates, Herbert Wormeester és H. Arwin. *Progress in Surface Science* 86 (2011), 328–376. old.



- 
- [7] Eugene Bortchagovsky, Igor Yurchenko, Zoya Kazantseva, Josef Humlíček és Jaroslav Hora. *Thin Solid Films* 313-314 (1998), 795–798. old. ISSN: 0040-6090.
- [8] H. Arwin, Michal Poksinski és Knut Johansen. *Applied optics* 43 (2004), 3028–36. old.
- [9] Peter Westphal és Antje Bornmann. *Sensors and Actuators B: Chemical* 84.2 (2002), 278–282. old. ISSN: 0925-4005.
- [10] Sylvan. Rubin, T. O. Passell és L. E. Bailey. *Analytical Chemistry* 29.5 (1957), 736–743. old.
- [11] W. Assmann, H. Huber, Ch. Steinhausen, M. Dobler, H. Glückler és A. Weidinger. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 89.1 (1994), 131–139. old. ISSN: 0168-583X.