

volk.janos_92_23

MTA doktori értekezés tézisei

RENDEZETT CINK-OXID NANOSZÁLAK

Volk János

Budapest

2023

Bevezetés és célkitűzések

A XX. század második felétől a félvezető eszközök példátlan technológiai fejlődésen mentek keresztül, a kezdeti diszkrét eszközöket egyre nagyobb integráltsági fokú áramkörök követték. Az emberiség által messze a legnagyobb számban legyártott eszköz az a fém-oxid-félvezető térvezérlésű tranzisztor (MOSFET), melynek száma napjainkban megközelítheti az egy mólnyi mennyiséget. Az egy chipen kialakított áramköri elemek számának növekedése ma is tart, azonban a Moore-törvény által diktált trend közeledik az anyag atomos természetéből adódó leküzdhetetlen akadályhoz. A XXI. század egyik nagy kihívása a Si alapú CMOS technológiát olyan alternatív anyagokkal kiváltani, melyekkel a fejlődés – sokkal inkább sebesség, ill. fogyasztás, mint integráltsági fok tekintetében – továbbra is fenntartható. Ráadásul a hagyományos logikai és memória áramkörök mellett egyre nagyobb jelentősége lesz az adott feladatra optimalizált, érzékelési feladatot is magában foglaló, gyakran nem a Neumann-elvre alapozott, "more-than-Moore" típusú elektronikai eszközöknek. Ez a fajta funkcionális diverzifikáció nem valósítható meg a felhasznált anyagok bővítése nélkül. Bár a modern integrált áramköri gyártás a periódusos rendszer több tucat elemét felhasználja, az aktív félvezető anyag továbbra is jellemzően a Si.

A különböző funkciók megvalósítására a legígéretesebb anyagcsaládot azok a fém-oxidok alkotják, melyek olyan változatos és komplex fizikai tulajdonságokkal jellemezhetők, mint a félvezető viselkedés, a ferroelektromosság, a piezoelektromosság, a ferromágnesség, nemlineáris optikai tulajdonságok, vagy a magashőmérsékleti szupravezetés. A hagyományos IV, ill. III-V típusú kovalens kötésű félvezető anyagoktól való eltérés leginkább az oxidkötések ionos tulajdonságának köszönhető.

Jelen dolgozatom tárgyát is egy ilyen anyag, a ZnO képezi, amely számos, alkalmazás szempontjából előnyös fizikai tulajdonságot egyesít magában. Ráadásul nanoszerkezetű formában a lehetséges alkalmazások köre tovább bővül. Az első ok, amiért a ZnO kiemelt figyelmet kapott, az, hogy számos hasonlóságot mutat azzal a GaN-del, melyről az ezredforduló tájékán már ismert volt, hogy a kék LED-ek legfontosabb alapanyaga lesz. Mindkét vegyület direkt sávszerkezettel és ötvözéssel hangolható széles tilos sávval rendelkezik, ami ideális kék LED vagy lézerdíóda alapanyagok számára. Ráadásul a ZnO lényegesen magasabb exciton energiával rendelkezik, mint a GaN (60 meV kontra 27 meV), ami nagy előnyt jelenthet szobahőmérsékleten működő, küszöb feszültség nélküli félvezető lézerek esetén.

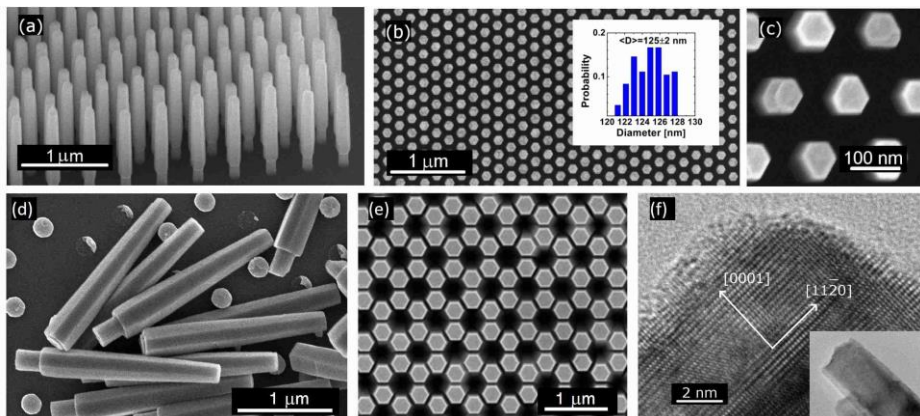
A nanoszerkezetű –és azon belül is jellemzően kvázi-egydimenziós– ZnO iránti intenzív érdeklődést elsősorban a Peidong Yang csoportja által közölt szobahőmérsékleti (RT) lézing effektus váltotta ki. Itt az optikai rezonátor maga a nanoszál, melyet egy Hd-Cd impulzuslézerekkel gerjesztettek. Szintén hatalmas érdeklődést váltott ki a ZnO nanoszálak félvezető, piezoelektromos és erősen flexibilis tulajdonságait együttesen kihasználó ún. piezotronikai érzékelők és energiaátalakító eszközök.

Az általában alulról felfelé növesztett nanoszálak geometriai, ill. fizikai tulajdonságainak pontos kontrollálása, valamint azok integrálása a hagyományos félvezető technológiába azonban a mai napig nem megoldott. A disszertációban bemutatott munkák jelentős része ezekre a kihívásokra keresi a választ, középpontjában különböző morfológiájú ZnO mikro- és nanoszerkezetek, ill. azok mechanikai, elektromechanikai és optikai tulajdonságai állnak. A megcélzott alkalmazás elsősorban a nanoelektromechanikai tapintásérzékelő volt, de szintén megvalósítottam egy inverz módon tervezett aperiodikus fotonikus kristályt .

Új tudományos eredmények

I. ZnO nanoszál növesztése [T1]

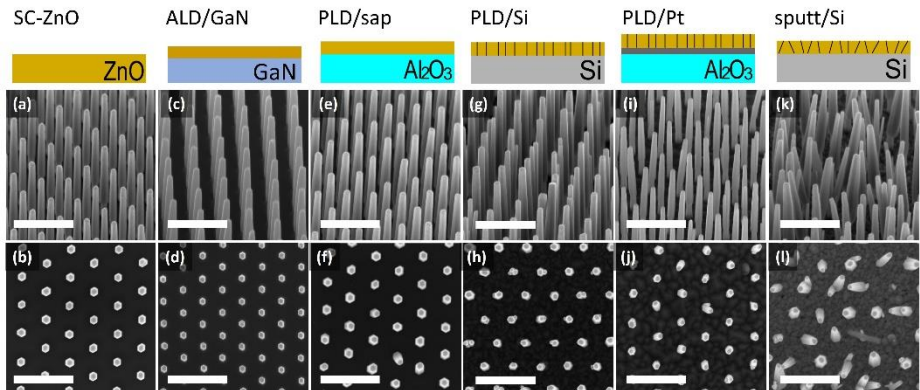
Új eljárást dolgoztam ki ZnO nanoszálak homoepitaxiális növesztésére, mellyel nagyfokú geometriai homogenitás mellett, előre definiált mintázatokban hozhatók létre hangolható átmérőjű és hosszúságú egykristályok. A terület szelektív nedveskémiai növesztés ötvözi az elektronsugaras direkt írásos technikát az aluról felfelé történő hidrotermális növesztéssel. A homoepitaxiálisan növesztett kristályok átmérőjét a 90–330 nm tartományban változtattam, melynek során a hatszög alapú hasábként átmérőjében sikerült 2%-nál alacsonyabb relatív szórást elérni.



Területszelektív nedveskémiai módszerrel ZnO egykristályra növesztett nanostrukturákról készült SEM (a-e), ill. TEM (f) felvételek

II. Nanoszál növesztés vékonyrétegre [T2-5]

Az egykristályos ZnO hordozóra kidolgozott területszelektív növesztési eljárást sikerült –a gyakorlati felhasználások szempontjából kedvezőbb– alternatív anyagokra is alkalmaznom. A felületre növeszhető nanoszálak kristálytani és geometriai tulajdonságai szempontjából hat különböző minőségű magréteg/hordozó kombinációt (ZnO egykristály, ALD ZnO/MOCVD GaN/zafír, PLD ZnO/zafír, PLD ZnO/Si, PLD ZnO/ionporlasztott Pt/zafír és RF porlasztott ZnO/Si) hasonlítottam össze kutatócsoportommal és elsőként bizonyítottuk kvantitatív röntgendiffrakciós analízissel, hogy a ZnO nanoszálak kristályszerkezetét és orientációját a hordozó felületének kristálytani szerkezete határozza meg. Tehát egy adott alkalmazás által megkövetelt geometriai minőség elérése a ZnO magréteg helyes megválasztásával lehetséges.



Hat különböző minőségű magrétegre növesztett nanoszál tömbök döntött irányú (középső sor) és felülnézeti (alsó sor) SEM felvételei. A fehér marker 500 nm hosszúságot jelöl

III. Alternatív mintázási módszerek [T6-8]

Új, nagy felületen is alkalmazható módszereket dolgoztam ki kutatócsoportommal és japán partnerekkel rendezett, szubmikrométer rácsállandóval jellemezhető, ZnO nanoszál tömbök növesztésére.

a) Kezdeményezésekre elsőként használtunk mikrogömb fotolitográfiai módszert ZnO kristályok területszelektív növesztése céljából. A különböző méretű kolloid részecskék átmérőjének (180-700 nm) a 200 nm vastag előhívott fotoreziszt morfológiájára gyakorolt hatását vizsgálva megállapítottam, hogy a rendezett lyukakkal perforált mintázat rácsállandója nem lehet kisebb a megvilágító hullámhossznál, azaz esetünkben 405 nm-nél. Pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálatokkal igazoltam, hogy a nanogömb fotolitográfia során a mintázat minősége nem romlik, sőt, enyhe javulás is bekövetkezhet. A növesztett ZnO kristályok nagyfokú átmérő-homogenitással jellemezhetőek: 691 ± 11 nm átmérőjű gömbök esetén a lyukak átmérője 379 ± 5 nm-nek, míg a növesztett kristályok átmérője 460 ± 22 nm-nek adódott.

b) Elsőként használtunk nanoimprint litográfiai módszert ZnO kristályok területszelektív növesztése céljából. A rendezett szerkezetet sikerült optoelektronikai alkalmazások számára előnyös átlátszó és elektromosan jól vezető epitaxiális magréteg felületén létrehozni, 200 nm-es rácsállandóval jellemezhető laterális periodicitással.

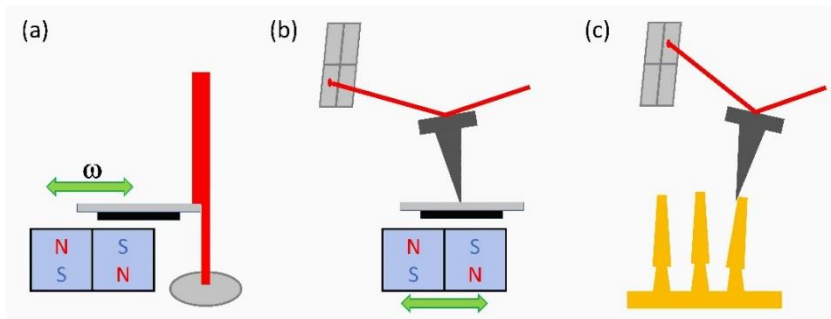
IV. Mechanikai minősítés [T9,10]

Két új statikus módszert dolgoztam ki hordozón álló vertikális nanoszálak hajlítási modulusának meghatározására.

a) A pásztázó elektronmikroszkópban végzett kísérlet során a nanoszál felső végét egy mikromanipulátorra rögzített, előzőleg kalibrált atomierő-mikroszkóp hegyével hajlítottuk meg, mellyel egyidejűleg mértük a nanoszál elhajlását, ill. a tű elmozdulását.

b) Az atomierő-mikroszkópban végzett kísérlet során a hajlításhoz egy előzőleg laterális válaszjelre kalibrált szondát használtam, monitorozva közben a mintatartó elmozdulását és a laterális erőjeleket.

A kiértékeléshez mindkét esetben egy kétszegmensű mechanikai modellt alkalmaztam. A Castigliano-tételből levezetett analitikus formula helyességét végeelem-szimulációval validáltam. A produktívabbnak bizonyuló b) módszer szerint a ZnO nanoszálak [0001] kristálytani irányhoz tartozó hajlítási modulus-értéke 108 ± 17 GPa.



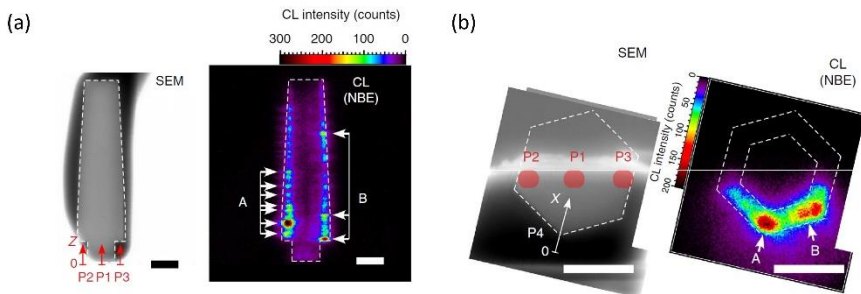
Az alkalmazott LFM módszer főbb lépései: a diamágneses rugó periódusidejének kimérése és ebből a rugóállandójának meghatározása (a); az AFM pozícióérzékeny fotodetektor jelének kalibrálása a tű hegyére ható kontrollált laterális terheléssel (b); nanoszálak hajlítása a kalibrált LFM rendszerrel (c)

V. Katódlumineszcencia-mérések [T11,12]

Elsőként mutattam ki japán szerzőtársaimmal közösen végzett katódlumineszcenciás analízis során, hogy

a) a Zn-poláros egykristályra növesztett, csonkolt gúla alakú, felülről egy (0001), oldalról hat $\{1\bar{1}00\}$ kristálytani sík által körülhatárolt kristály egy nagyobb növekedési sebességű magból (+c-zóna) és egy lassabban fejlődő köpenyből (*m*-zóna) áll. A hosszanti tengellyel párhuzamosan és az arra merőlegesen vágott keresztmetszeteken végzett sávélközeli nanospektroszkópai vizsgálat szintén kimutatta, hogy a +c-zónára jellemző donorkoncentráció lényegesen alacsonyabb ($2,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) a köpenyben mérhető ($8,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) mennyiségénél;

b) a mikromanipulátorral hajlított nanoszálak esetén a ZnO-ra jellemző uniaxiális tilos sáv deformációs potenciál végtelenhez tartó görbületi sugár mellett ($R^{-1} \rightarrow 0$) az $a_{cc} = -1,7 \text{ eV}$ értékhez konvergál. A nanoszálakra jellemző rugalmassági határ $\epsilon_{ccN,0} = 0,040$ értéknek adódott. A nagyobb névleges deformáció hatására a nanoszálak vagy képlékeny alakváltozást, vagy törést szenvednek.



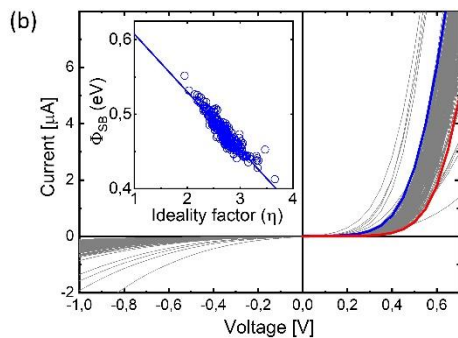
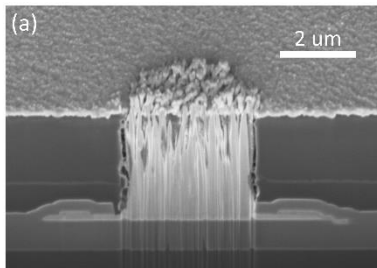
Fókuszált ionsugárral hosszában (a), majd keresztirányban elmetesztett ZnO mikrorúd SEM képei, ill. CL térképei. A marker 500 nm hossz méretet jelöl

VI. Tapintásérzékelők [T13]

Si mikrotechnológiával kompatibilis új eljárásokat dolgoztam ki különböző konfigurációjú, polimerbe ágyazott ZnO nanoszál alapú tapintásérzékelő előállítására. Az eljárás ötvözte a standard mikrotechnológiai lépéseket a nanoszálak alulról felfelé történő nedveskémiai növesztésével.

a) Elsőként hoztunk létre alulról radiálisan kontaktált ZnO nanoszál alapú tapintásérzékelőt. Az 5080 dpi laterális sűrűségű 8×8 méretű tömbben elhelyezkedő erővezérelt tranzisztor-mátrixot atomierő-mikroszkóppal minősítettem, melynek során laterális irányú hajlítási erő hatására az átfolyó áramerősség nagyságában több esetben is sikerült jelentős változást rögzíteni.

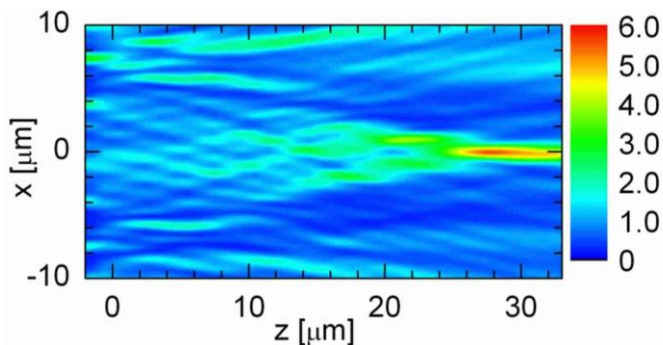
b) Új eljárást dolgoztam ki axiálisan kontaktált ZnO nanoszál alapú tapintásérzékelőre. A 10×25 méretű tömbbe rendezett nanoszál alapú eszközön egy nyomóforma segítségével sikerült minden korábbinál nagyobb, 1000 dpi laterális taktilis felbontást demonstrálni.



Polimerrel kitöltött, alul-felül kontaktált tapintásérzékelő taxel FIB vágás utáni keresztmetszeti SEM-képe (a). A 250 taxelből álló mátrixon felvett I-V karakterisztikák (b). A görbékéből számolt Schottky-gát-magasság (Φ_B) az idealitási tényező (η) függvényében ábrázolva (b beillesztett ábra)

VII. Aperiodikus fotonikus kristály [T14]

Elsőként demonstráltam kísérletileg egy inverz módon tervezett kétdimenziós aperiodikus fotonikus kristályt. A $2,1\ \mu\text{m}$ magas és $200\ \text{nm}$ átmérőjű ZnO oszlopokkal megvalósított optikai funkció egy felülethez közeli, levegőben terjedő $633\ \text{nm}$ hullámhosszú lézertény fókuszálása volt $30\ \mu\text{m}$ -es névleges fókusz távolság mellett. A struktúra alapját egy $300\ \text{nm}$ rácsállandóval jellemezhető háromszöggrács jelenti, melynek 71×3 pontja vagy egy oszlopot (1), vagy egy vakanciát (0) tartalmaz attól függően, hogy az adott optikai funkcióra optimalizált genetikus algoritmus milyen bináris mátrixot eredményez. Az optikai mérések alapján a vízszintes síkban fókuszált nyaláb legkisebb átmérője $1,02\ \mu\text{m}$ -nek adódott, ami 1:18-as foltméret-konverziónak felel meg.



Az aperiodikus fotonikus kristály által keltett intenzitáseloszlás felülnézeti képe. Látható, hogy a $z=0$ síkban elhelyezkedő ZnO mikrorúd sor erősen fókuszálja a nyalábot $z=29\ \mu\text{m}$ távolságban

A tézispontokhoz kapcsolódó közlemények

- [T1] **Volk, J.**; Nagata, T.; Erdélyi, R.; Bársony, I.; Tóth, A.L.; Lukács, I.E.; Czigány, Zs.; Tomimoto, H.; Shingaya, Y.; Chikyow, T. Highly Uniform Epitaxial ZnO Nanorod Arrays for Nanopiezotronics. *Nanoscale Res Lett* 2009, 4, 699–704.
- [T2] Erdélyi, R.; Nagata, T.; Rogers, D.J.; Teherani, F.H.; Horváth, Z.E.; Lábadi, Z.; Baji, Z.; Wakayama, Y.; **Volk, J.** Investigations into the Impact of the Template Layer on ZnO Nanowire Arrays Made Using Low Temperature Wet Chemical Growth. *Crystal Growth & Design* 2011, 11, 2515–2519.
- [T3] Szabó, Z.; Erdélyi, R.; Makai, J.; Balázs, J.; **Volk, J.** Highly Ordered Three-Dimensional ZnO Nanorods for Novel Photonic Devices: Highly Ordered Three-Dimensional ZnO Nanorods for Novel Photonic Devices. *Phys. Status Solidi C* 2011, 8, 2895–2898.
- [T4] **Volk, J.**; Erdélyi, R. Morphology and Crystallinity Control of Wet Chemically Grown ZnO Nanorods. *Turkish Journal of Physics* 2014, 38, 391–398.
- [T5] Seifkar, M.; Christian, B.P.; **Volk, J.**; Radó, J.; Lukács, I.E.; Dauksevicus, R.; Gaidys, R.; Lebedev, V.; Viana, A.; O'Reilly, E.P. Direct Observation of Spontaneous Polarization Induced Electron Charge Transfer in Stressed ZnO Nanorods. *Nano Energy* 2018, 43, 376–382.
- [T6] **Volk, J.**; Szabó, Z.; Erdélyi, R.; Khánh, N.Q. Engineered ZnO Nanowire Arrays Using Different Nanopatterning Techniques.; Teherani, F.H., Look, D.C., Rogers, D.J., Eds.; San Francisco, California, USA, February 9 2012; p. 82631L.
- [T7] Szabó, Z.; **Volk, J.**; Fülöp, E.; Deák, A.; Bársony, I. Regular ZnO Nanopillar Arrays by Nanosphere Photolithography. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* 2013, 11, 1–7.
- [T8] Oh, S.; Nagata, T.; **Volk, J.**; Wakayama, Y. Nanoimprint for Fabrication of Highly Ordered Epitaxial ZnO Nanorods on Transparent Conductive Oxide Films. *Appl. Phys. Express* 2012, 5, 095003.

- [T9] Erdélyi, R.; Halász, V.; Szabó, Z.; Lukács, I.E.; **Volk, J.** Mechanical Characterization of Epitaxially Grown Zinc Oxide Nanorods. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2012, 44, 1050–1053.
- [T10] **Volk, J.**; Radó, J.; Baji, Z.; Erdélyi, R. Mechanical Characterization of Two-Segment Free Standing ZnO Nanowires Using Lateral Force Microscopy. *Nanomaterials* 2022, 12, 4120.
- [T11] Watanabe, K.; Nagata, T.; Oh, S.; Wakayama, Y.; Sekiguchi, T.; **Volk, J.**; Nakamura, Y. Arbitrary Cross-Section SEM-Cathodoluminescence Imaging of Growth Sectors and Local Carrier Concentrations within Micro-Sampled Semiconductor Nanorods. *Nat Commun* 2016, 7, 10609.
- [T12] Watanabe, K.; Nagata, T.; Wakayama, Y.; Sekiguchi, T.; Erdélyi, R.; **Volk, J.** Band-Gap Deformation Potential and Elasticity Limit of Semiconductor Free-Standing Nanorods Characterized in Situ by Scanning Electron Microscope–Cathodoluminescence Nanospectroscopy. *ACS Nano* 2015, 9, 2989–3001.
- [T13] Bouvet-Marchand, A.; Graillet, A.; **Volk, J.**; Dauksevičius, R.; Sturm, C.; Grundmann, M.; Saoutieff, E.; Viana, A.; Christian, B.; Lebedev, V.; et al. Design of UV-Crosslinked Polymeric Thin Layers for Encapsulation of Piezoelectric ZnO Nanowires for Pressure-Based Fingerprint Sensors. *J. Mater. Chem. C* 2018, 6, 60
- [T14] **Volk, J.**; Håkansson, A.; Miyazaki, H.T.; Nagata, T.; Shimizu, J.; Chikyow, T. Fully Engineered Homoepitaxial Zinc Oxide Nanopillar Array for Near-Surface Light Wave Manipulation. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 183114.

Eredmények hasznosulása és kitekintés

A disszertációban bemutatott munka több hazai és nemzetközi kutatási projekthez kötődött. Szakmai sikerként kiemelkedik a PiezoMat EU projekt, mely végül az Európai Bizottságtól a "kiváló" minősítést kapta. Technológiai szempontból a projekt fő hasznosulása az volt, hogy hazai szinten ekkor integráltuk elsőként a standard Si mikrotechnológiát az alulról felfelé építkező nanotechnológiai módszerrel. Ennek keretében egyfelől ötvöztük a fotolitográfiát a direkt elektronsugaras írással egy standard 3"-es Si szeleten; másfelől az alul-felül kontaktált architektúra esetében az eszközök készítését a francia CEA-Leti által 8"-es Si szeletre standard technológiával gyártott chipeken fejeztük be.

A nanoszerkezetű oxidok kutatásában és poláros félvezetők területén megszerzett ismereteim két egyetemi kurzusomba is bekerültek: egyfelől a Pázmány Péter Katolikus Egyetem Informatika Karán (PKE-ITK) általam tartott "Bevezetés a nanotechnológiába" című tantárgyba (2012, 2015), másfelől a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Természettudományi Karán (BME TTK) bevezetett és jelenleg is futó "Advanced Semiconductor Devices" című tárgy tananyagába. Emellett a disszertációban bemutatott kutatások a posztgraduális képzésben is hasznosultak, három PhD hallgató munkájában: Erdélyi Róbert (PE, 2014), Szabó Zoltán (BME TTK, 2017) és Radó János (ÓE, 2021).

A ZnO nanoszálak iránti tudományos érdeklődés a disszertációban bemutatott időszak óta jelentősen csökkent, és nincs tudomásom arról, hogy az alapkutatói eredmények közvetlenül ipari fejlesztésbe kerültek volna át. Ennek több lehetséges oka van: a nanoszerkezet különösen jelentős kémiai érzékenysége, törékenysége, a tartós p-típusú adalékolás hiánya, vagy a vékonyréteghez képesti bonyolultabb technológia. Az UV/kék LED-ek és lézerdiodák területén továbbra is a GaN családjába

tartozó vékonyrétegek dominálnak. A vibrációs energiagyűjtő eszközök kimenő teljesítménye általában még mindig nem elegendő a hasonló méretű, ultraalacsony fogyasztású IoT eszközök energiaellátására. A tudományos érdeklődés fókuszja azóta a triboelektromos generátorok felé tolódott, bár az áttörés ezen a területen is várat magára.

A hasonló elven működő nanoszál alapú tapintásérzékelők azonban továbbra is ígéretesek, különösen olyan alkalmazásokban, melyekben vagy szélsőségesen nagy laterális felbontásra, vagy olyan kisméretű érzéklőre van szükség, amely hagyományos kapacitív vagy piezoelektromos elven működő MEMS eszközökkel már nem valósítható meg. Ilyen ígéretes terület lehet például a bioinspirált mikrorobotika. Ehhez továbbra is megoldandó feladat a nanoszálak mechanikai ellenállóképességének növelése, ill. a kitöltő polimer további optimalizálása. Amennyiben az aktív érzékelő csatorna a nanoszál maga, akkor szükség van a szabad töltéshordozó koncentráció drasztikus csökkentésére, hogy elkerüljük a piezoelektromos töltések leárnyékolódását. Ígéretes alternatív alapanyagoknak tűnik a GaN nanoszál, mely mind mechanikailag, mind kémiaiilag ellenállóbb, és kidolgozott az anyag n-, ill. p-típusú adalékolása. Amennyiben pedig a vezetési csatorna a nanoszál alatti magréteg, akkor mindenképpen érdemes a technológiát rugalmas hordozóra átültetni, hogy lényegesen nagyobb deformációt és ezzel együtt nagyobb elektromechanikai érzékenységet lehessen megvalósítani.

A ZnO nanoszálakkal kapcsolatos korlátok ellenére a disszertációban bemutatott módszertani eredmények más anyagcsaládokban is hasznosulhatnak a jövőben.