

volk.janos_92_23

RENDEZETT CINK-OXID NANOSZÁLAK

MTA doktori értekezés

Volk János

Budapest

2023

volk.janos_92_23

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
1.1. Fém-oxid elektronika	1
1.2. A kutatás háttere	2
1.3. A disszertáció felépítése	3
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. Kristálytani tulajdonságok	5
2.2. Mechanikai és piezoelektromos tulajdonságok	7
2.3. Félvezető tulajdonságok	10
2.4. Fém-ZnO átmenetek	12
2.5. Piezotronikai effektus	13
2.6. ZnO nanoszálak alkalmazásai	17
2.7. ZnO nanoszálak nedveskémiai növesztése	19
3. Kísérleti módszerek	25
3.1. Pásztázó elektronmikroszkópiás technikák	25
3.2. Pásztázó tűszondás mérések	26
4. ZnO nanoszálak terület szelektív nedveskémiai növesztése	29
4.1. Növesztés egykristály hordozóra	29
4.2. Növesztés vékonyrétegekre	33
4.3. Alternatív mintázási módszerek	37
4.3.1. Nanogömb fotolitográfia	37
4.3.2. Nanoimprint litográfia	40
5. Nanoszálak vizsgálata	43
5.1. Mechanikai minősítés	43
5.1.1. Hajlítás SEM mikromanipulátorral	46
5.1.2. Hajlítás tűszondás mikroszkópban	49
5.2. Katódlumineszcencia vizsgálat	57
5.2.1. Szabad töltéshordozók koncentrációeloszlása	57
5.2.2. Tilosság-szélesség hajlított nanoszálakban	60
5.3. Töltésgeneráció tűszondás nyomás hatására	65
6. Nanoszál alapú elektromechanikai rendszerek	69
6.1. Alulról kétszeresen kontaktált nanoszálak	71
6.1.1. Mintakészítés	71
6.1.2. Karakterizáció	73
6.2. Alul-felül kontaktált nanoszálak	76
6.2.1. Mintakészítés	76

6.2.2. Karakterizáció	79
7. Inverz módon tervezett aperiodikus fotonikus kristály	85
8. Összefoglalás	91
8.1. Tézisek	91
8.2. Hasznosulás és kitekintés	94
Köszönetnyilvánítás	99
Függelék	101
Irodalomjegyzék	105

1. fejezet

Bevezetés

1.1. Fém-oxid elektronika

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 [1]. 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, ún. *more-than-Moore* típusú elektronikai eszközöknek. Ez a fajta funkcionálitási 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, a nemlineáris optikai viselkedés, vagy a magashőmérsékleti szupravezetés [2]. 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 felhasználási területek köre tovább bővül. Az első ok, amiért a ZnO kiemelt figyelmet kapott, az, hogy számos hasonlóságot mutat az 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 lézerdíoda (LD) 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 szobahőmér-

sékleti (RT) lézing (lasing) effektus váltotta ki [3]. Itt az optikai rezonátor maga a nanoszál (NW: nanowire), melyet egy 325 nm hullámhosszú Hd-Cd impulzuszézerrel gerjesztettek. Szintén hatalmas érdeklődést váltottak ki a ZnO nanoszálak félvezető, piezoelektromos és erősen flexibilis tulajdonságait együttesen kihasználó ún. piezotronikai érzékelők és energiagyűjtő (energy harvesting) eszközök [4].

Az általában alulról felfelé (bottom-up) növesztett nanoszálak geometriai, ill. fizikai tulajdonságainak pontos kontrollálása, valamint azok integrálása a hagyományos félvezető technológiába azonban a mai napig nem megoldott. A jelen 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 (NEMS: NanoElectroMechanical System) tapintásérzékelő, de szó lesz egy inverz módon tervezett optikai elemről is.

1.2. A kutatás háttere

A disszertációban bemutatott munkák alapvetően három időszakhoz kapcsolódnak: i) önálló posztdoktori munka a japán Nemzeti Anyagtudományi Intézetben (NIMS) (2005-2007); ii) a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetben (MFA) az új kutatócsoporttal, ill. a partnerekkel közösen végzett kutatás (2008-2012); iii) az MFA Mikrotechnológiai Osztály tagjaként, a PiezoMat elnevezésű EU projekt keretében végzett kísérletek (2013-2017). Bár a disszertációban az egyes eredményeket tematikusan tagoltam, érdemes röviden összefoglalni a kutatás hátterét kronologikus sorrendben is.

Az első inspirációt attól a szintén NIMS-ben dolgozó Lionel Vayssieres-től kaptam, aki 2001-ben publikálta a ZnO nanoszálak vizes szintézisével kapcsolatos eredményeit [5]. Az eljárás továbbfejlesztésével, ill. finomításával néhány hónapon belül sikerült egészen homogén geometriai minőségű nano- és mikrokristályokat létrehozni először ZnO egykristály, majd magréteggel bevont egyéb hordozók felületén. Egy másik NIMS-ben dolgozó munkatársam, Andreas Håkanssonnal akkoriban aperiodikus fotonikus kristályok számítógépes optimalizációjával foglalkozott, így merült fel bennem a gondolat, hogy a rendezett ZnO-ok segítségével kísérletileg is igazolni lehet a szimulációt. Megfogott az elképzelés, hogy a korábbi rendezett fotonikus kristályok helyett –melyekben a hibahelyek csak egy-egy rácspontban vagy vonalban helyezkednek el– létre lehet hozni olyan, adott célra optimalizált kváziperiodikus struktúrákat, melyekben a hibahelyek száma összemérhető a betöltött „atomokéval”. Ugyan aktív elem megvalósításáig nem jutottunk el, egy passzív nyalábfókuszáló struktúrát sikerült megvalósítani.

A második kutatási időszakomban a fő célom a növesztési technika hazai meghonosítása volt és úgy általában a nanopreparációs kutatási infrastruktúra kiépítése. Munkámat akkor az MFA Kerámia és Nanokompozitok osztályán végeztem, ahol egy kémiai labor mellett rendelkezésünkre állt egy korszerű kereszt sugaras (LEO 1540XB), ill. egy régi, elektronsugaras litográfiai modullal kiegészített Jeol IC848-2 pásztázó elektronmikroszkóp. Ezenkívül sikerült beszerezni egy pásztázó tűszondás mikroszkópot (Smart SPM1010), ill. két rendkívül precíz piezoelektromos robotkart (Kleindiek Nanotechnik MM3A), melyekkel hajlítási kísérleteket tudtunk végezni az elektronmikroszkópban. Bár a preparatív infrastruktúra szerényebb volt, mint a korábbi NIMS-es időszakban, lehetőség volt alternatív növesztési technikák vizsgálatára, ill. egyedi

nanoszálak mechanikai, majd elektromechanikai minősítésére. A munkába bekapcsolódott két PhD hallgató (Erdélyi Róbert és Szabó Zoltán), mindkettőjük doktori dolgozata ebből a folyamatosan bővülő témából íródott. Ez egészült ki egy japán-magyar bilaterális pályázattal, melynek köszönhetően rendkívül alapos katódlumineszcenciás méréseknek tudtuk alávetni az általunk növesztett nanoszálakat.

A ZnO nanoszálakkal elért eredményeink révén 2013-ban sikerült bekerülnünk egy EU-s pályázati konzorciumba, melyet a francia CEA-Leti vezetett. A négyéves PiezoMat projekt fő motivációját az jelentette, hogy az akkoriban elérhető ujjlenyomat-érzékelők nem rendelkeztek elegendő laterális (<1000 dpi), ill. vertikális felbontással, amikkel lehetőség nyílt volna az ujjlenyomatok részletes és szürkeárnyaltos vizsgálataira. Mivel a projektben résztvevő partnerek közül mi rendelkezünk a legnagyobb tapasztalattal a ZnO nanoszálak területén, az eredeti munkamegosztáshoz képest lényegesen több feladatot vállaltunk. Viszont a megnövekedett kísérleti munkának és szoros határidőknek köszönhetően a szokásosnál kevesebb időnk jutott az eredmények publikálására. A projekt végül kiváló minősítéssel zárult.

1.3. A disszertáció felépítése

A 2. fejezetben egy irodalmi áttekintés formájában bemutatom a ZnO legfontosabb kristálytani, mechanikai, félvezető tulajdonságait, a felületi elektron-akkumuláció jelenségét, a piezotronikai effektust, a legfontosabb alkalmazásokat, majd a nanoszálak nedveskémiai növesztését. Ezután áttekintem a dolgozat szempontjából két legfontosabb kísérleti technika: a pásztázó elektronmikroszkópia és a pásztázó tűszondás mikroszkópia jellemzőit (3. fejezet). Ezeket az új kutatási eredmények bemutatása követi, kezdve a ZnO nanoszálak szeletív területű nedveskémiai növesztésével egykristályos ZnO hordozóra, magrétegre elektronsugaras litográfiai mintázás felhasználásával, ill. alternatív mintázási módszerekkel (4. fejezet). Ezt követi a nanoszálak részletes karakterizációja; először mechanikai szempontból hajlítási kísérleteken keresztül, majd a katódlumineszcencia módszerével vizsgáljuk a nanoszálban lévő töltéshordozók eloszlását, ill. a tilossáv-szélesség változását mechanikai deformáció hatására. A nanoszálak minősítése a pásztázó tűszondás mikroszkópban végzett nyomásteresztéssel fejeződik be. A két következő fejezet egy-egy felhasználási területet mutat be: először két különböző elrendezésű ZnO nanoszál alapú tapintásérzékelőt (6. fejezet), majd egy mikrorudakból álló inverz módon tervezett fényfókuszáló optikai szerkezetet (7. fejezet). A kutatás legfontosabb eredményeit hét tézispontban foglalom össze a 8.1. alfejezetben. Szintén ebben a fejezetben mutatom be az eredmények hasznosulását és lehetséges folytatását (8.2. alfejezet). A köszönetnyilvánítást követően a disszertáció a fontosabb jelöléseket, rövidítéseket, ill. növesztési körülményeket összefoglaló táblázatokkal (Függelék), ill. a felhasznált bibliográfiával zárul.

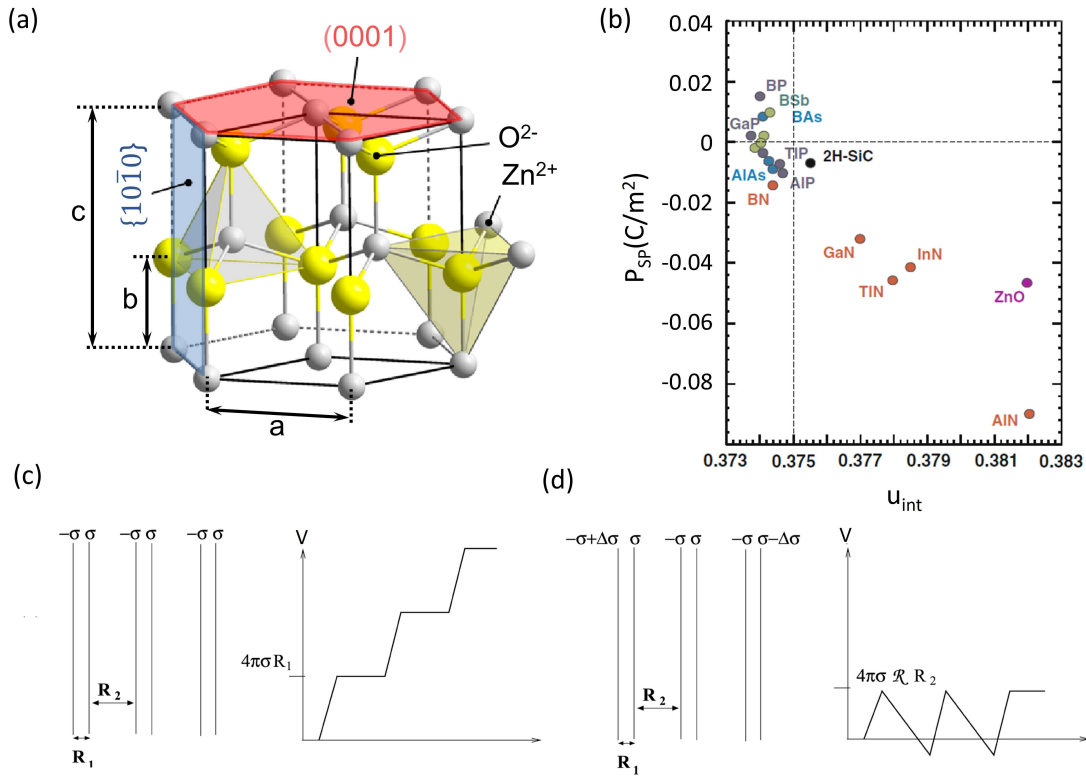
2. fejezet

Irodalmi áttekintés

A ZnO egy évtizedek óta intenzíven kutatott és az ipar számos területén (festék-ipar, gumigyártás, kozmetika, gyógyszergyártás, elektronika) alkalmazott alapanyag. Ennek megfelelően igen kiterjedt szakirodalommal rendelkezik, mely számos tudományterületet felölel. A különböző alkalmazások az anyag más és más kedvező tulajdonságát használják ki. Az elmúlt két évtizedben számos áttekintő cikk jelent meg a ZnO-ról, mint félvezető anyagról [6, 7, 8, 9]. Jelen disszertáció szempontjából kiemelt jelentősége van az anyag kristálytani (2.1. alfejezet); mechanikai, ill. piezoelektromos tulajdonságainak (2.2. alfejezet), valamint félvezető jellegének (2.3. és 2.4. alfejezetek), melyek együttesen határozzák meg a nanoszálak felületén kialakított fém-félvezető átmenetek elektromos viselkedését (2.5. alfejezet). A fejezet az ezeket a tulajdonságokat kihasználó alkalmazások összefoglalásával (2.6. alfejezet), ill. a nedveskémiai növesztés bemutatásával (2.7. alfejezet) zárul.

2.1. Kristálytani tulajdonságok

A legtöbb II-VI. típusú bináris vegyületfélvezető anyag vagy a cinkblende, vagy a hexagonális wurtzit típusú kristálycsoportba tartozik, melyben minden egyes kation/anion egy-egy sp^3 típusú kovalens kötéssel kapcsolódik egy tetraéder négy csúcsában elhelyezkedő anionhoz/kationhoz. Ezekben az anyagokban tehát egyszerre van jelen a kovalens és ionos kötési jelleg. Normál hőmérséklet- és nyomáskörülmények mellett a ZnO kristály legstabilabb fázisa a wurtzit [10], mely a $6mm$ pontcsoportba és azon belül a C_{6v} tércsoportba (Schönflies-jelölés) tartozik [11]. A hatszöges wurtzit kristályban pozitív töltésű Zn- és negatív töltésű O-síkok rétegződnek egymáson a $\langle 0001 \rangle$ kristálytani irány, más néven c tengely mentén (2.1a ábra). Mind a Zn, mind az O atomok egy-egy hexagonális szoros pakolású (HCP: Hexagonal Close-Packed) alrácst alkotnak, melyek b kötéstávolsággal vannak eltolva egymáshoz képest a c tengely irányában. Wurtzit kristály esetén gyakran szokás a b kötéstávolságból és a c elemi cella magasságából egy $u_{int} = b/c$ belső rácsparamétert is számolni, melynek értéke ideális HCP rács esetén $3/8$. Mivel a kristályszerkezet centrumszimmetriával nem rendelkezik, a ZnO piezoelektromos tulajdonsággal bír. A kristály a c tengely mentén a Tasker besorolás szerinti III. típusú, azaz egy Zn-O kettős rétegen belül a dipólusmomentuma nem nulla, ezért ebben az irányban spontán polarizációval is rendelkezik [12]. Megállapodás szerint a $[0001]$ irányba mutató vektor a c -tengely irányú kötésekben a Zn atomtól mutat a O felé, míg a $[000\bar{1}]$ az O atomtól a Zn felé. A kristály (0001) indexszel jellemzett felületét nevezzük Zn-polárosnak, míg a $(000\bar{1})$ felületet



2.1. ábra. ZnO wurtzite kristály elemi cellájának atommodellje (a) [13]. A wurtzite kristálycsoportéhoz tartozó néhány anyagra jellemző spontán polarizáció értéke a belső (u_{int}) kristályparaméter függvényében ábrázolva (b) [14]. Minél nagyobb az eltérés az ideális 0,375 értékhez képest, jellemzően annál nagyobb a kristály spontán polarizációja. A "polarizációs katasztrófát" – azaz a c tengely mellett összegzett dipólusmomentum divergenciáját (c) – a két felületen kialakuló többlettöltés kompenzálja (d) [15]

O-polárosnak. Ez ideális – azaz felületi rekonstrukciótól mentes – esetben rendre Zn, ill. O atommal való borítottságot is jelentene egyben.

A ZnO spontán polarizációja a wurtzite családon belül kimondottan magasnak számít, ami a Zn és O atomok nagy elektronegativitás különbségével magyarázható. A második szomszédok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás következtében a rács erősen torzul a pusztán kovalens kötésű esethez képest. Ennek megfelelően a belső rácsparaméter ZnO esetében jelentősen eltér az ideális értéktől, a neutron pordifrakciós módszerrel meghatározott és elméletileg számolt rácsparamétereket a 2.1. táblázat foglalja össze. Általában megfigyelhető, hogy a wurtzite családon belül minél nagyobb az u_{int} paraméter eltérése az ideálistól, annál nagyobb az adott anyagra jellemző spontán polarizáció (2.1b ábra), ill. az ebből eredő piroelektromos együttható [16]. A ZnO ilyen értelemben kiemelkedik a legtöbb wurtzite családba tartozó anyag közül, ami számos alkalmazás szempontjából vonzó lehet. Szintén az elemi cellákat jellemző dipólusmomentumnak a következménye, hogy a háromdimenziós kristályok esetén a poláros felületeknek többlet töltésekkel kell rendelkezniük, hogy a c tengely melletti dipólusmomentum ne tartson a végtelenbe (polarizációs katasztrófa) (2.1c ábra) [17, 15]. A stabilizációhoz szükséges kompenzáló felületi töltések (2.1d ábra) ZnO esetén származhatnak felületi rekonstrukcióból [18] vagy külső anyagok (hidrogén, hidroxilcsoport, oxigén) adszorpciója révén [19]. A különböző Miller-indexszel jellemzett felületek különböző mértékű polarizációval és szabad energiával jellemezhetők. Ké-

sőbb látni fogjuk, hogy a ZnO nanoszálak oldalait a legalacsonyabb felületi energiájú (1,6-2,3 J/m²) [20], nempoláros {10 $\bar{1}$ 0} *m*-síkok határolják. A ZnO poláros tulajdonságainak további részleteit és következményeit a [21] közlemény foglalja össze.

2.1. táblázat. Tömbi ZnO wurtzit kristály a, c és u_{int} rácsparaméterei Hartree-Fock módszerrel számolva [22], ill. neutron pordiffrakcióval meghatározva [23]

	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>u_{int}</i>
Hartree-Fock módszerrel számolt	3,286	5,241	0,383
Neutron pordiffrakcióval mért	3,250	5,207	0,382

2.2. Mechanikai és piezoelektromos tulajdonságok

A tömbi kristály rugalmassága az elasztikus tartományon belül az általánosított Hooke-törvénnyel írható el. Mivel mind a feszültség (stress, σ_{ij}), mind a nyúlási vagy más néven deformációs (strain, ε_{ij}) tenzorok szimmetrikusak, azok egy 6 komponensű vektorral helyettesíthetők, a közöttük kapcsolatot tartó eredetileg 4 dimenziós C_{ijkl} rugalmassági tenzor pedig egy 6×6 elemű kétdimenziós tenzorra redukálódik (Voigt-jelölés) [24]. A wurtzit, mint HCP kristályszerkezet a transzverzálisan izotrop anyagok családjába tartozik. Amennyiben a *z* irányú egységvektor a *c* tengely irányába mutat, az általánosított Hooke-törvény egy öt független elemet tartalmazó rugalmassági (C_{ij} , elasticity) vagy a megnyúlásra kifejezve a szintén öt független elemet tartalmazó komplianciatenzor (S_{ij} , compliance) segítségével írható fel [25, 26]:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{cc} \\ \varepsilon_{yc} \\ \varepsilon_{cx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{cc} \\ \sigma_{yc} \\ \sigma_{cx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

A lineáris anyagok mechanikai tulajdonságait gyakran szokás az S_{ij} tenzorkomponensek helyett az azokból számolható és közvetlenebb módon mérhető mérnöki állandókkal jellemezni. Ezek közé tartozik a Young-modulus (E), nyírási modulus (G), ill. Poisson-szám (ν). Izotrop közelítést alkalmazva ez három skalár, melyek közül kettő független, a harmadik a másik kettőből fejezhető ki: $E = 2G(1 + \nu)$. HCP kristályok esetén a Young-modulus egy izotrop $x - y$ alapsíkkal párhuzamos és egy arra merőleges *c* tengely irányú komponensre bontható: $E_x = E_y = E_p$ és E_c . A Poisson-számok ebben az esetben a *c*- és *p*-irányú deformációk közötti kapcsolatot írják le, ahol $\nu_{xy} = \nu_{yx} = \nu_p$, $\nu_{cx} = \nu_{cy} = \nu_{cp}$ és $\nu_{xc} = \nu_{yc} = \nu_{pc}$. Hasonlóan a három merőleges síkra vonatkoztatott nyírási modulus komponensek: $G_{cx} = G_{cy} = G_{cp}$ és $G_{xy} = G_p$. A bevezetett mérnöki állandókkal a 2.1. egyenlet az alábbi formába írható át [27]:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{cc} \\ \varepsilon_{yc} \\ \varepsilon_{cx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{E_p} & -\frac{\nu_p}{E_p} & -\frac{\nu_{cp}}{E_c} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_p}{E_p} & \frac{1}{E_p} & -\frac{\nu_{cp}}{E_c} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{pc}}{E_p} & -\frac{\nu_{pc}}{E_p} & \frac{1}{E_c} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2G_{cp}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2G_{cp}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2G_p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{cc} \\ \sigma_{yc} \\ \sigma_{cx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

ahol a tenzor megfelelő komponenseire továbbra is teljesülnek a $\nu_{pc}/E_p = \nu_{cp}/E_c$, ill. $G_p = E_p/2(1 + \nu_p)$ egyenlőségek. Jelen dolgozat szempontjából a legfontosabb mennyiség ezek közül az E_c , melynek tömbi ZnO egykristályra mért értéke $111,2 \pm 4,7$ GPa [28]. Ez kis elhajlások mellett egyenlő a c tengelyre merőleges irányú hajlítási modulusszal (E_{BM} ; BM: Bending Modulus), melynek két lehetséges kísérleti meghatározását mutatom be a 2.2. alfejezetben.

A ZnO-ot viszonylag magas piezoelektromos állandója miatt intenzíven kutatják és ezért számos ipari alkalmazás számára ígéretes alapanyag lehet, pl. piezoelektromos jelátalakítókban vagy felületi, ill. tömbi akusztikus hullámszűrőkben. A piezoelektromos kristályokban ébredő polarizáció általános esetben a harmadrendű piezoelektromos deformáció (e_{ijk}) vagy piezoelektromos feszültségtenzor (d_{ijk}) segítségével jellemezhető: $P_i = e_{ijk}\varepsilon_{jk} = d_{ijk}\sigma_{jk}$ [24]. Utóbbit szintén szokás elektromechanikai állandónak nevezni, mivel ennek segítségével közvetlenül kifejezhető a külső elektromos tér által okozott deformáció mértéke (inverz piezoelektromos hatás): $\varepsilon_{ij} = d_{ijk}E_k$. A korábbiakhoz hasonlóan a piezoelektromos tenzor is egy 3×6 elemű mátrixszal jellemezhető, mely a wurtzit kristályszerkezet szimmetriájának köszönhetően három független elemet tartalmaz és amelyre zéró elektromos tér esetén:

$$\begin{pmatrix} P_{xx} \\ P_{yy} \\ P_{cc}^{pz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{cc} \\ \varepsilon_{yc} \\ \varepsilon_{cx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{cc} \\ \sigma_{yc} \\ \sigma_{cx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{cc} \\ \sigma_{yc} \\ \sigma_{cx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix}.$$

Érdemes megjegyezni, hogy a c tengely irányában jelentkező polarizáció a piezoelektromos tagon kívül a P^{sp} spontán polarizációval egészül ki ($P_{cc} = P_{cc}^{pz} + P^{sp}$), melyről még később lesz szó. A 2.3. egyenletből látható, hogy a c tengely irányú piezopolarizáció részben a c -irányú, részben az alapsíkban jelentkező deformációk hatására jön létre:

$$P_{cc}^{pz} = e_{31}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + e_{33}\varepsilon_{cc}, \quad (2.4)$$

melyben a relatív kristálymegnyúlások az a és c rácsparaméterek változásából számíthatók: $\varepsilon_{pp} = (a - a_0)/a_0$ és $\varepsilon_{cc} = (c - c_0)/c_0$. A piezoelektromos tenzor komponensei legpontosabban *ab initio* módszerekkel számolhatók, melyek közül kiemelkednek a különböző sűrűségfüggvény-elméletek (DFT: Density Functional Theory) [29, 30, 31, 22]. Közös ezekben a módszerekben, hogy a 2.4 egyenletben leírt makroszkopikus modell helyett egy Born-Oppenheimer közelítéses mikroszkopikus modellt használ. Ez alapján az e_{ij} együtthatók két tagból állnak: egyfelől a deformáció által okozott elektron-delokalizációt ($e_{ij}^{(0)}$), másfelől az anion/kation alrácscok relatív elmozdulását (e_{ij}^{int}) leíró összetevőből [29]:

$$e_{ij} = e_{ij}^{(0)} + e_{ij}^{int} \quad (2.5)$$

ahol $e_{ij}^{(0)}$ a rögzített ion tag a rögzített u_{int} melletti polarizációváltozást

$$e_{ij}^{(0)} = \left. \frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_j} \right|_{u_{int}}, \quad (2.6)$$

míg e_{ij}^{int} belső deformációs tag a változó u_{int} hatását írja le:

$$e_{ij}^{int} = \left. \frac{\partial P_i}{\partial u_{int}} \right|_{\varepsilon_j} \frac{du_{int}}{d\varepsilon_j} \quad (2.7)$$

Egyfelől látható, hogy az így számolt rácsparaméterek és piezoelektromos állandók jó egyezést mutatnak a kísérleti adatokkal (2.2. táblázat), másfelől az *ab initio* számítások segítenek megérteni a tetragonális kötésű vegyületek között mutatkozó jelentős különbségeket. Egyik kiemelendő megállapítás, hogy a wurtzit ZnO esetén a piezoelektromos viselkedésben a belső deformációs tag a domináns, azaz a törzsionok egymáshoz képesti elmozdulása abszolút értékben nagyobb polarizációt hoz létre, mint az azt ellensúlyozni próbáló elektron-delokalizáció (rögzített ion tag) [29, 22]. Viszont szintén kiderült, hogy nem igaz az a korábbi feltételezés, hogy a tetragonális kötésű félvezetők közül a ZnO rendelkezik a legmagasabb piezoelektromos állandókkal [29], mivel néhány szintén wurtzit szerkezetű III-V nitrid (pl. InN, AlN) hasonló vagy valamivel magasabb értékekkel rendelkezik [30].

2.2. táblázat. Wurtzit kristályszerkezetű ZnO feszültségi és deformációs piezoelektromos állandói, ill. spontán polarizációja: Hartree-Fock (H-F) módszerrel számolt és mért értékek (^aref.: [22], ^bref.: [31], ^cref.: [32])

	e_{33} [Cm ⁻²]	e_{31} [Cm ⁻²]	e_{15} [Cm ⁻²]	d_{33} [pCN ⁻¹]	d_{31} [pCN ⁻¹]	d_{15} [pCN ⁻¹]	P^{sp} [Cm ⁻²]
H-F	1,19 ^a	-0,55 ^a	-0,46 ^a	8,0 ^a	-3,7 ^a	-8,2 ^a	-0,057 ^b
Mért	0,96 ^c	-0,62 ^c	-0,37 ^c	12,3 ^c	-5,1 ^c	-8,3 ^c	-

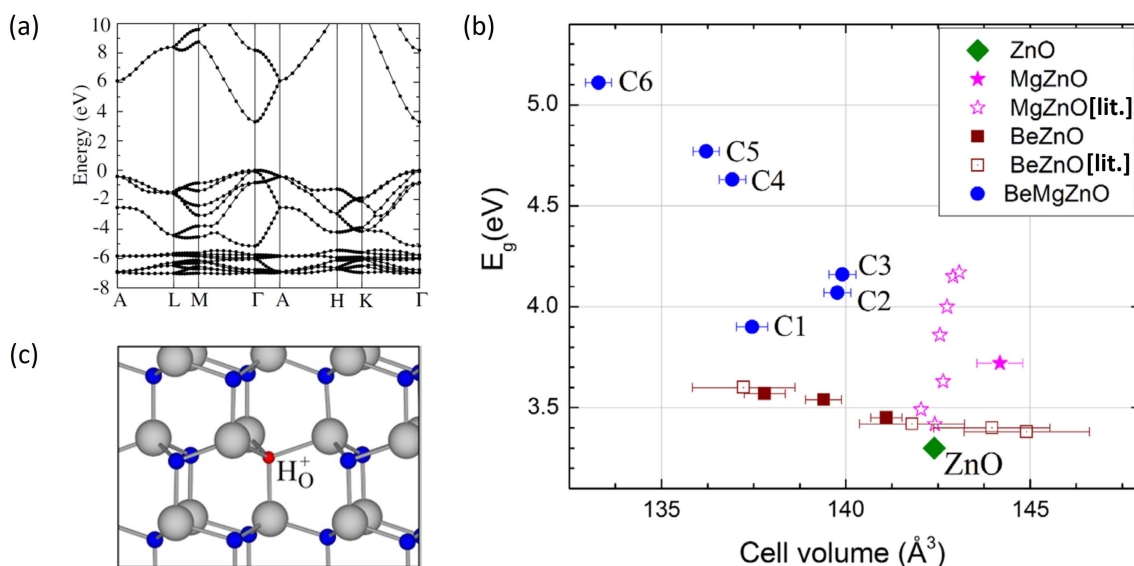
A számítások "melléktermékeként" szintén sikerült meghatározni az anyagra jellemző spontán polarizációt (P^{SP}), ami azért különösen fontos, mert nem ferroelektromos anyagok esetén semmilyen közvetlen kísérleti módszerrel nem mérhető meg. Némileg meglepő módon a ZnO-ra és BeO-ra kapott P^{sp} értékek jó egyezést mutattak a sokkal korábbi, nemlineáris optikai effektuson alapuló mérési eredményekkel [29]. A

viszonylag későn felfedezett és korábban felületi jelenségnek tartott spontán polarizációnak nagy jelentősége van a különböző sáv szélességű poláros félvezető rétegek határfelületén létrejövő kétdimenziós elektrongáz kialakulásában (2DEG: Two-Dimensional Electron Gas). A spontán polarizációról az 5.3. alfejezetben lesz részletesebben szó, ahol a tűszondás nyomás hatására generált töltéseket vizsgáljuk.

2.3. Félvezető tulajdonságok

A ZnO elektron-sáv szerkezetéből látható, hogy szobahőmérsékleten egy 3,37 eV-os –azaz a legtöbb félvezetőhöz képest viszonylag széles– tilos sávval, ill. direkt sávátmenettel rendelkezik (2.2a ábra) [7]. Ennek megfelelően egy potenciális alapanyag közeli UV-tartományban sugárzó LED-ek, lézerdiodák, ill. fotodetektorok számára. Ráadásul a szobahőmérsékleti termikus energiát ($k_B T = 25$ meV) jelentősen meghaladó exciton kötési energiájának köszönhetően (≈ 60 meV) az anyag szintén ígéretes szobahőmérsékleten működő, alacsony küszöbáramú lézerdiodák számára [33]. További előnye a tulajdonságaiban leginkább rokonnak tekinthető GaN-hez képest, hogy egykristályos növesztése sokkal régebb óta és jobb minőségben megoldott [34, 35], ill. hogy felületi és tömbi struktúrák hozhatók létre nedveskémiai marással. Ráadásul –hasonlóan az InGaN, AlN, GaN családhoz– a tilos sáv-szélesség rokonanyaggal való ötvözéssel hangolható (bandgap engineering). A legelterjedtebb séma a MgO-dal való ötvözés a tilos sáv-szélesség növelése érdekében [36] és CdO alkalmazása annak csökkentése céljából [37]. Bár mindkét ötvöző anyag tiszta formájában kősó típusú, azaz eltérő kristályszerkezetű, nem túl magas koncentrációk mellett nem okoz kristályszerkezeti változást a ZnO-hoz képest, így a tilos sáv-szélesség egy viszonylag tág tartományban hangolható (2,3-4,0 eV) [7]. Itt érdemes megemlíteni, hogy a disszertáció szerzője az Egyesült Államokban részt vett BeMgZnO vékonyréteg-kutatásban, ahol molekulasugaras epitaxia (MBE) módszerével sikerült a tilos sáv-szélességet rekordnak számító értékig, 5,1 eV-ig növelni [38]. A BeO –mint ötvöző anyag– nagy előnye a MgO-hoz képest, hogy a ZnO-éval azonos kristályszerkezetű, így látszólag nincs akadálya a nagyobb arányú ötvözésnek. A gondot a Be-O és Zn-O kötéstávolságok közötti különbség okozza, így az 5,1 eV tilos sáv-szélességet MgO-dal kompenzált kvaterner vegyülettel sikerült megvalósítani (2.2b ábra). Ezenkívül a ZnO erősen adalékolt és polikristályos formában a viszonylag magas elektronmobilitásának és magas optikai transzparenciájának köszönhetően szintén ígéretes anyag átlátszó vékonyréteg-tranzisztorok (TFT: Thin-Film Transistor) számára akár polimer hordozóra leválasztva [39].

Az ezredforduló elején tapasztalt gyors kutatási sikerek ellenére az anyag elektromos vezetésének megfelelő kontrollálása a mai napig nem teljesen megoldott. Ez a fő oka, hogy félvezetőipari jelentősége lényegesen elmarad a kék LED-ek, lézerdiodák és teljesítménytranzisztorok alapanyagaként használt GaN-éhez képest. A nehézséget a stabil p-típusú adalékolás megvalósítása, valamint a nem akaratlagosan létrejött (unintentional) n-típusú vezetés okozza. Utóbbit kezdetben a ZnO natív pont hibáinak, az oxigén vakanciáknak, ill. az intersticiális Zn atomoknak tulajdonították [40, 41]. Később azonban egyre több kísérleti és elméleti eredmény igazolta, hogy az oxigén vakancia mélynívót eredményez, azaz nem lehet az n-típusú vezetés forrása [42]. Az intersticiális és antipozíciós (antisite) Zn atomokról szintén kiderült, hogy nem tehetők felelőssé az elektromos vezetésért [43], így később a figyelem a szinte minden leválasztási módszernél jelen lévő hidrogénre irányult. Szemben minden más ismert félvezető anyaggal, a H a ZnO-ban nem amfoter adalékatom, azaz nem a többségi



2.2. ábra. A ZnO számolt sávszerkezete [7] (a). Tilossáv-szélesség hangolás terner és kvaterner ötvözással, melynek mértéke BeMgZnO esetén akár 5,1 eV is lehet [38] (b). A ZnO n-típusú vezetését okozó O vakanciában elhelyezkedő H-donor atom [7] (c)

töltéshordozók részleges kompenzációját eredményezi, hanem minden esetben a szabad elektronok forrása. A jelenleg leginkább elfogadott feltételezés szerint a sekély donor nívókat és magas hőmérséklet-stabilitást az O vakanciák helyén erősen kötött H atomok eredményezik (2.2c ábra) [7]. Ez egybevágg a korábbi megfigyeléssel, hogy a vezetőképesség az oxigén parciális nyomásával változik [44]. A H adalékoló hatásának különösen fontos szerepe van a disszertáció alapját képező nedveskémiai úton növesztett nanoszerkezetekben. Emellett n-típusú vezetést okozhatnak a Zn helyére beülő III főcsoportbeli elemek is (In, Al, Ga), azonban ezek nem minden típusú növesztésnél vannak jelen.

A ZnO p-típusú adalékolását évtizedek óta intenzíven kutatják, számos különböző módszerrel, de konszenzus a témában továbbra sem született. Az első nehézség, hogy az akceptor atomokat az intrinszik szennyező donorok kompenzálják. Másfelől a legkézenfekvőbb akceptor elemek ionizációs energiája lényegesen nagyobb, mint a donor atomoké. Ráadásul a p-típusú vezetés kísérleti kimutatása sem egyszerű a felületen kialakuló elektronakkumulációs réteg miatt (SEAL: Surface Electron Accumulation Layer) [45, 46], melyről a 2.4. alfejezetben lesz szó. A p-típusú adalékoláshoz a klasszikus megoldás szerint vagy a Zn atom helyére kell I. főcsoportbeli elemet ültetni, vagy az O helyére választani atomot az V. főcsoportból. A számítások szerint az I/A főcsoportbeli atomok (Li, Na, K) viszonylag sekély nívókat eredményeznek (rendre 0,09, 0,17, 0,32 eV) [47], azonban a kis atomsugaruk miatt inkább intersticiális pozícióban helyezkednek el. Az V. főcsoport elemei (N, P, As) jellemzően túl mély nívókat (rendre 0,40, 0,93, 1,15 eV) hoznak létre [47]. Sőt a korábban a legígéretesebbnek gondolt N ionizációs energiája Lyons és társai szerint ennél is lényegesen nagyobb (1,3 eV) [48]. Ettől függetlenül számos esetben közöltek p-típusú vezetést a szakirodalomban [9], azonban a hosszútávú stabilitás erősen megkérdőjelezhető. Később a leggyakoribb stratégia az együttes adalékolás volt (B-N, Al-N, Al-P, In-N, Ag-N, Li-N, S-Ag, Be-N stb.) [49], melyek gyakran alkotnak komplex adalékcentrumokat a kristályban jelenlévő H szennyezőkkel (pl. Ag-N-H) [50]. Manapság szintén gyakori módszer a sávélék mozgatása izovalens elemekkel (pl. Mg, Be, S, Se, Te), amivel csökkenthető az akcep-

tor nívók mélysége, ill. szintén közömbösíthetők a kompenzáló intrinszik hibahelyek [49]. A biztató eredmények és erőfeszítések ellenére a stabil p-típusú vezetés, ill. egy elfogadható hatásfokú p-n átmenet megvalósítása még várat magára.

2.4. Fém-ZnO átmenetek

A felületen kialakuló elektron-akkumulációnak –a p-típusú vezetés kimutatásának megnehezítése mellett– nagy jelentősége van a ZnO-fém átmenetek viselkedésére, így érdemes ezzel részletesebben is foglalkozni. A Schottky-átmenetekre jellemző tér-emissziós áramsűrűség ideális esetben az alábbi kifejezésekkel írható le [51]:

$$J = J_S \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (2.8)$$

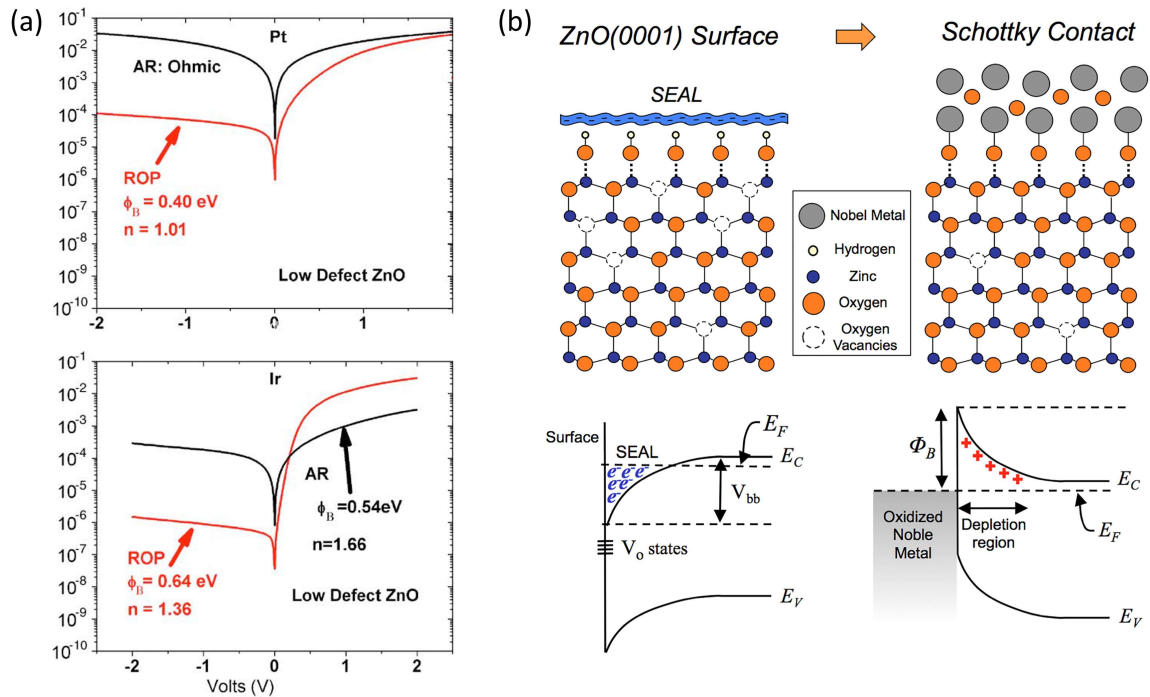
$$J_S = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{k_B T}\right), \quad (2.9)$$

ahol J_S a telítésiáram-sűrűség, V a nyitóirányban pozitív előfeszítés, k_B a Boltzmann állandó, T a hőmérséklet, Φ_B a Schottky-gát magassága (SBH: Schottky Barrier Height), A^* pedig az effektív Richardson-állandó, melynek értéke n-ZnO esetén közel van az elméletileg számolthoz ($32 \text{ AK}^{-2} \text{ cm}^{-2}$) [52]. Figyelembe véve a nagy nyitóirányú előfeszítésnél domináns R_S soros ellenállást [53], ill. a Φ_B laterális szórásából származó hatást [54], a fent bevezetett ideális modell az alábbi implicit kifejezéssel általánosítható [55]:

$$I = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_S)}{\eta k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.10)$$

ahol A a kontaktus területe, η az idealitási tényező. Bár a ZnO Schottky-kontaktusok vizsgálata több évtizedes múltra tekint vissza, igazán jó minőségű átmeneteket –azaz magas Φ_B és egyhez közelítő η értéket– csak nemrégiben sikerült megvalósítani oxidált nemesfémek alkalmazásával [56]. Korábban már ismert volt, hogy a fémleválasztás előtti aktív oxigénes felületkezeléssel, pl. közvetett oxigénplazmával (ROP: Remote Oxygen Plasma) [57] vagy hidrogén-peroxiddal [58, 57] az eredetileg ohmos vagy rossz minőségű egyenirányító átmenet helyett Schottky-kontaktust kapunk. További megfigyelés volt, hogy az alkalmazott fém kilépési munkájától szinte függetlenül Φ_B a 0,6-0,8 eV tartományba esik [59]. Ez a viselkedés szintén a korábban már említett felületi elektronakkumulációs rétegnek (SEAL: Surface Accumulation Electron Layer), ill. a felület közelében elhelyezkedő oxigén vakanciáknak tudható be (2.3b ábra).

A felületi fémes viselkedésről először Schmidt és munkatársai számoltak be részletesebben [45], melyet később sikerült másoknak Hall [61], ill. magnetotranszport [62] kvantitatív mérésekkel is igazolni. Szintén kiderült hogy a SAEL-t a felületet beborító OH^- csoportok eredményezik [63], melyek poláros és nempoláros [64] felületek esetében egyaránt jelen vannak. A jellemzően 0,60 eV nagyságú sávlehajlás [65] eredményeként a Fermi-szint a felület közelében a vezetési sávba kerül át, melynek hatására a felület közelében egy kvázi-2DEG alakul ki, mely a várakozásoknak megfelelően kvantált viselkedést is mutat [66]. Az aktív oxigénes kezelés hatására az OH^- borítottság jelentősen csökkenthető (1,6-ről 0,4 monorétegre) [67] vagy akár szinte teljesen eltüntethető [57], így az eredetileg lefelé hajló sáv felfelé hajlóba fordítható át.



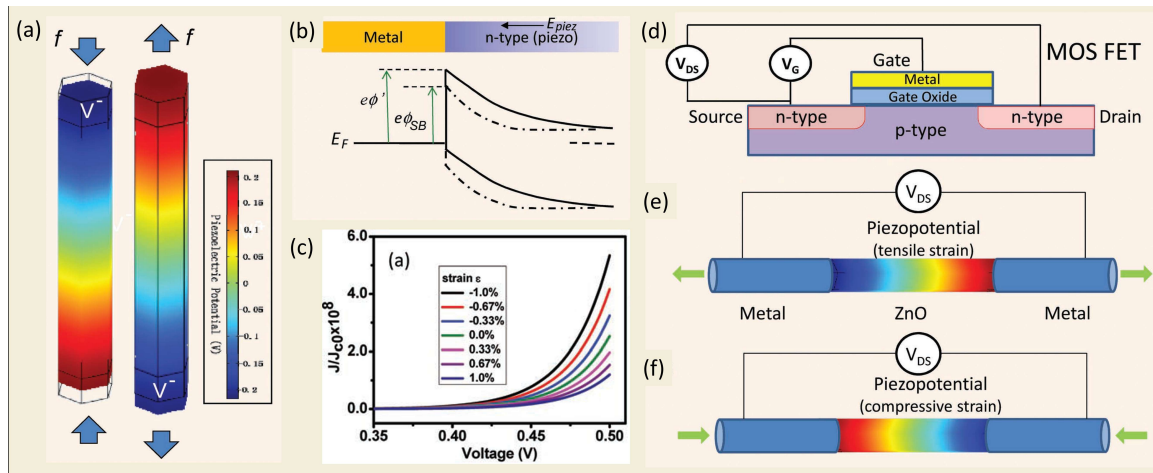
2.3. ábra. (a) Közvetett oxigénplazma (ROP) hatása a fém-ZnO átmentekre Pt és Ir kontaktusra [60] (b). Szabad felületű, ill. nemesfém-oxiddal bevont ZnO keresztmetszeti rácsmodellje. Normál atmoszférán a felületen kialakult OH csoportok hatására a sáv a felülethez haladva lefelé hajlik, a kialakuló potenciálgödör elektronokkal töltődik fel. Az oxigéntartalmú plazma hatására felfelé hajlik a sáv, megszűnik a SEAL és jó minőségű Schottky-átmenet jön létre [56]

Ez egyértelműen kedvez a Schottky-gát kialakulásának (2.3b ábra). A másik pozitív hatása az aktív oxigénes kezelésnek, hogy segítségével jelentősen csökkenthető az oxigén vakanciák száma [68], így a Fermi-szint kevésbé rögzül (Fermi-level pinning), azaz Φ_B felülről nem korlátozódik 0,6-0,8 eV körüli értékre. A Hyland és társai által alkalmazott oxigén közegű rádiófrekvenciás plazmaporlasztás harmadik kedvező hatása, hogy tovább növeli a kontaktus kilépési munkáját és elektronegativitását, így sikerült Φ_B -t egészen 1,36 eV-ig megnövelni és egyhez közelíteni az idealitási tényezőt (2.3a ábra) [56].

Itt érdemes megemlíteni, hogy abban az időben, amikor a legintenzívebb volt a ZnO Schottky-átmenetek kutatása, a dolgozat szerzője is végzett ilyen irányú kutatásokat a japán munkatársakkal [69]. Kombinatorikus leválasztási módszerrel sikerült kimutatni, hogy a Pt-Ru ötvözetű kontaktusok 44 at% fölötti Pt tartalom esetén Schottky, az alatt pedig ohmikus tulajdonságot mutattak. A kapott Φ_B értékek az akkori irodalmi eredményekkel összhangban 0,6-0,75 eV tartományba estek és nem mutattak jelentős eltérést az O-, ill. Zn-poláros felületek esetén.

2.5. Piezotronikai effektus

A tágan értelmezett piezotronika terület első munkájának Z.L. Wang és atlantai (Georgia Tech) csoportja által 2006-ban publikált nanogenerátor tekinthető [70]. A kísérletben merőlegesen álló ZnO nanoszálakat vizsgálva Pt vezető réteggel bevont atomierő-mikroszkóp (AFM: Atomic Force Microscope) szondával arra lettek figyel-



2.4. ábra. Piezoelektromos potenciál eloszlása c tengely irányban összenyomott és meghúzott nanoszálban. A nanoszál hossza 600 nm, a keresztmetszeti hatszög oldala 25 nm, a nyomóerő $F = 80$ nN (a). A fém-félvezető átmenetet jellemző Schottky-gát magasságának megváltozása a belső piezoelektromos tér hatására (b); ill. a számolt áramsűrűség-feszültség jelleggörbe változása különböző előjelű és nagyságú deformációk hatására (c). Hagyományos n -csatornás MOSFET tranzisztor (d), ill. a kétpólusú piezoelektromos nanoszál alapú tranzisztor, melyben a külső mechanikai feszültség játssza a kapuelektroda szerepét: hosszanti irányban meghúzott (e), ill. összenyomott eset (f) [72, 75]

mesek, hogy minden oldalirányú hajlítás és elengedés után egy néhány millivolt nagyságrendű feszültségtűske jelenik meg a mérőműszeren. A jelenséget a ZnO félvezető-piezoelektromos kettős tulajdonságának, ill. a Pt-ZnO közötti Schottky egyenirányító átmenetnek tulajdonították. Később a ZnO nanoszálakat egy Pt réteggel bevont, korugált felső elektródával fedték be és a rendszert ultrahangos gerjesztésnek vetették alá, így demonstrálva a mechanikai rezgéseket egyenáramú teljesítményre konvertáló energiagyűjtő eszközt (energy harvester) [71]. Ennek továbbfejlesztéseként az elmúlt 15 évben nagyszámú tanulmány jelent meg különböző aktív anyagú és architektúrájú nanogenerátor és elektromechanikai érzékelő témában, melyek ismertetése a csoport számos áttekintő tanulmányában megtalálható [72, 73, 74]. Ebben az alfejezetben összefoglalom az általuk felállított –de erősen idealizált– elméleti modellt, majd annak hiányosságait tekintem át.

Amennyiben egy nanoszálát hosszanti irányban összenyomunk vagy megnyújtunk, a piezoelektromosság következtében elmozdulnak egymáshoz képest a Zn- és O-atomai alrácok és egy eredő polarizáció jön létre a 2.2. alfejezetben leírtak szerint. A rögzített felületi töltések hatására potenciálkülönbség alakul ki a NW alsó és felső oldala között (2.4a ábra). A polarizáció irányát a c tengely orientációja, illetve a deformáció előjele (pozitív húzás vagy negatív összenyomás) határozza meg. Amennyiben a nanoszál valamelyik oldalán Schottky kontaktust hozunk létre és a nanoszálát mechanikai deformációnak vetjük alá, a fém-félvezető határfelületén kialakuló piezoelektromos töltések módosítani fogják a kilépési munkák különbségétől és a Fermi-szint körüli állapotsűrűségtől függő Φ_B értéket (2.4b ábra) [75]:

$$\Phi'_B = \Phi_B - \frac{qN_{pz}W_{pz}^2}{2\epsilon_S} \quad (2.11)$$

ahol N_{pz} a piezoelektromos töltések térfogatsűrűsége, W_{pz} a felületi piezoréteg vas-

tagsága. Ennek megfelelően módosul a telítésiáram-sűrűségre vonatkozó 2.9 egyenlet:

$$J'_S = J_S \exp\left(\frac{q^2 N_{pz} W_{pz}^2}{2\epsilon_S k_B T}\right). \quad (2.12)$$

Tiszta c tengely irányú deformáció ($\epsilon_p = 0$) esetén a generált polarizációs töltések a 2.4. egyenlet alapján számolhatók:

$$P_{cc}^{pz} = e_{33}\epsilon_{cc} = qN_{pz}W_{pz}. \quad (2.13)$$

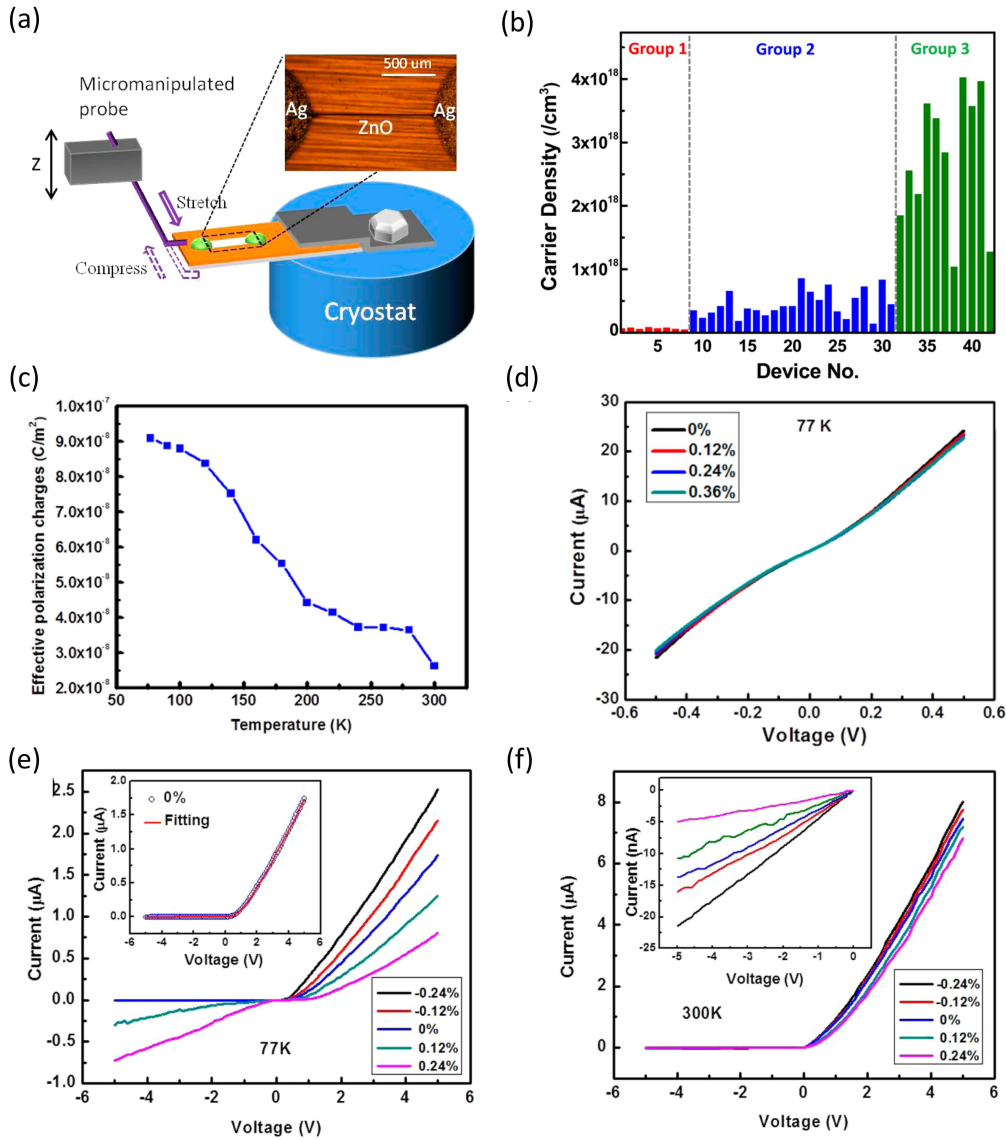
Ezt 2.12, ill. 2.8 egyenletekbe helyettesítve kifejezhetővé válik az áramsűrűség:

$$J' = J_S \exp\left(\frac{qe_{33}\epsilon_{cc}W_{pz}}{2\epsilon_S k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right]. \quad (2.14)$$

Ez alapján tehát a félvezető-fém határátmenet elektrontranszportja mechanikai deformációval közvetlenül befolyásolható (2.4c ábra), ami a szűkebb értelemben vett piezotronikai hatásnak tekinthető. Amennyiben a nanoszál mindkét végén fém-félvezető Schottky-átmenetet alakítunk ki, akkor a hagyományos MOSFET-hez hasonló eszköz készíthető, azzal a különbséggel, hogy itt a külső mechanikai feszültség veszi át a kapuelektrodára adott villamos feszültség szerepét (2.4d-f ábra). Ez az eszköz tehát –szemben a tipikusan három- vagy négy-pólusú MOSFET-tel– csak két elektromos kivezetéssel rendelkezik (forrás és nyelő). A bemutatott piezotronikai hatás mellett a másik effektus, mely befolyásolja az elektromos transzportot, az a piezorezisztivitás. Azaz a mechanikai feszültség hatására a félvezető anyagnak számos paramétere megváltozik, mint például a tilossáv-szélessége (deformációs potenciál), a vezetési sáv szélének görbülete k -térben, az állapotsűrűség stb., melyek együttes hatására mind a szabad elektronok sűrűsége, mind a mozgékonyáguk megváltozik. Szemben a piezotronikai hatással, piezorezisztív effektus nemcsak centrumszimmetriával nem rendelkező félvezető kristályokban, hanem minden félvezető anyagban tapasztalható a piezorezisztivitás tenzorral jellemzett mértékben. Poláros félvezetők esetén a két hatást az irányfüggés alapján lehet szétválasztani. Míg Φ_B változás előjele a nanoszál adott oldalán függ a c tengely irányától, addig a piezorezisztív effektus szimmetrikus, azaz nem mutat különbséget a polaritás felcserélése esetén.

A fent említett elmélet alapján számos piezototronikai eszköz működését sikerült legalább kvalitatív módon igazolni. Viszont a modell több olyan egyszerűsítést tartalmaz, melyet nem szabad figyelmen kívül hagyni. Először is a korai munkákban [70, 76, 75] még egyáltalán nem vették figyelembe a nanoszálakat jellemző polarizáció irányát, pedig e nélkül a piezopotenciál-változás előjele sem határozható meg, így nem igazolható a felállított hipotézis, mely szerint a Schottky-dióda a nanoszál megnyúlt oldalán zár és az összenyomott oldalán nyit ki. Később, egy másik csoport munkájában már kimondottan a ZnO nanoszál polaritásának hatását vizsgálva sikerült bebizonyítani, hogy az áramerősség-feszültség (I-V) görbék eltolódásának iránya valóban a c tengely irányától függ, ill. hogy jóval kisebb a hatás a nanoszál nem poláros oldalsó m -síkján, ezzel támogatva a korábbi feltételezést, miszerint a piezoelektromos effektus erősebb a piezorezisztív hatásnál [77].

A másik nagyon fontos hiányossága a fenti modellnek, hogy nem veszi figyelembe, hogy a ZnO az előállítási módszertől függő mértékben, de minden esetben tartalmaz szabad töltéshordozókat, melyek leárnýékolják a rögzített piezoelektromos töltéseket, elnyomva ezzel a piezoelektromosság mérhető hatását. Erre első ízben Alexe és társai hívták fel a figyelmet [79], és állításukat Z.L. Wangnak nem sikerült meggyőzően



2.5. ábra. Kriosztátos hajlítási kísérlet (a) két végükön kontaktált alacsony, közepes és magas szabad töltéshordozó-koncentrációjú, ill. vezetőképességű mikroszálakon (b). Az árnyékolatlan (effektív) piezoelektromos töltések becsült felületi koncentrációja a hőmérséklet függvényében (c). Különböző deformációk mellett mért I-V görbék magas vezetőképességű mikroszálakon 77 K-en (d), valamint alacsony vezetőképességű mikroszálakon 77 K-en (e), ill. 300 K-en (f) mérve. Minél nagyobb a szabad töltéshordozó-koncentráció, annál inkább leárnyékolódnak a rögzített felületi piezoelektromos töltések és ezzel együtt annál kisebb a mérhető elektromechanikai effektus [78]

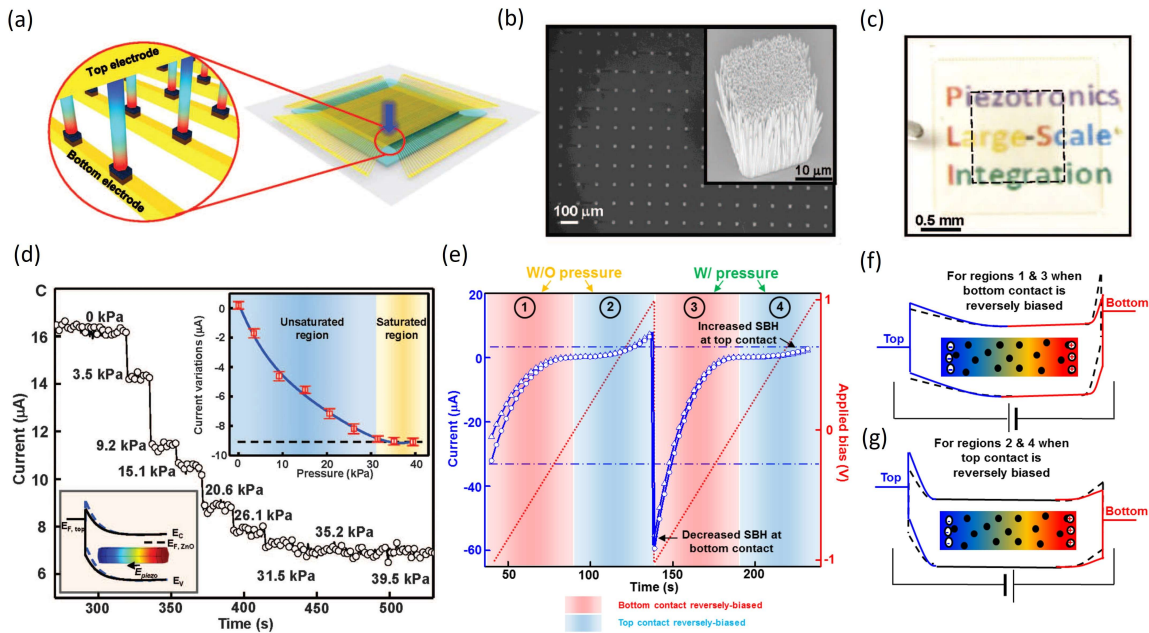
cáfolnia [80]. Wang érvelése szerint a töltések árnyékoló hatása csak részleges, de ennek akkor még nem volt kísérleti bizonyítéka. Egy későbbi tanulmányban kiderült, hogy a szabad háttértöltés sűrűségének valóban nagy hatása van a piezotronikai effektus mértékére [78]. A kísérletben különböző szabad töltéshordozó-koncentrációval jellemezhető, hosszú mikroszálakat kontaktáltak két végükön rugalmas hordozó felületére (2.5a, b ábra) és azt találták, hogy minél alacsonyabb a szobahőmérsékleten mérhető szabad töltéshordozó-koncentráció, annál jelentősebb az I-V görbe változása hajlítás hatására. Illetve, ezzel összhangban, amennyiben a mintát kriosztátban hűtjük, folyamatosan csökken az ionizált donorok száma (kifagyás) és ezzel együtt nő a

leánykéolatlan (effektív) piezoelektromos töltések felületi koncentrációja (2.5c ábra). Amennyiben a szálakban a háttér töltéshordozó-koncentráció $n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, még alacsony hőmérsékleten ($T = 77 \text{ K}$) sem mutatható ki változás az I-V görbékben a hajlítás hatására (2.5d ábra). Alacsony (2.5e ábra) és különösen szobahőmérsékleten mérhető hatáshoz ennél lényegesen alacsonyabb töltéshordozó-koncentrációra van szükség ($n < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) (2.5f ábra). A kezeletlen (as-grown) nedveskémiai módszerrel növesztett nanoszálak ennél lényegesen magasabb koncentrációban tartalmazznak aktív donor atomokat, különösen az oldalsó felületükön, amiről a saját eredmények bemutatása közben részletesen lesz szó (5.2.1. alpont). A szabad töltéshordozó-koncentráció különböző utólagos oxigénes kezelésekkel csökkenthető (oxigénplazma, oxigénes hőkezelés, ózonkezelés stb.) [81].

Bár a háttértöltések árnyékoló hatása sok éven keresztül vitatott kérdés volt, érdekes módon nem hozták összefüggésbe a vékonyrétegek területén addigra több módszerrel is kimutatott SEAL-lal, aminek viszont egyértelmű árnyékoló hatása van a felületi pozitív piezoelektromos töltésekre. Az sem világos, hogy miért ragaszkodik a legtöbb szerző a mindkét oldalon Schottky-átmenettel ellátott konfigurációhoz (back-to-back Schottky diode), hiszen effektus akkor is adódna, ha az egyik oldalon Schottky a másikon ohmikus átmenet van, így az eszköz nyitó és záró irányban egyaránt működhetne. Bár a töltéshordozó-koncentráció hatását több tanulmányban is vizsgálták [82, 83] máig nem sikerült egy pontos kvantitatív modellt felállítani ezzel kapcsolatban. Szintén nem egyértelmű, hogyan lehet definiálni a 2.11. egyenletben szereplő W_{PZ} felületi piezoelektromos réteg vastagságát.

2.6. ZnO nanoszálak alkalmazásai

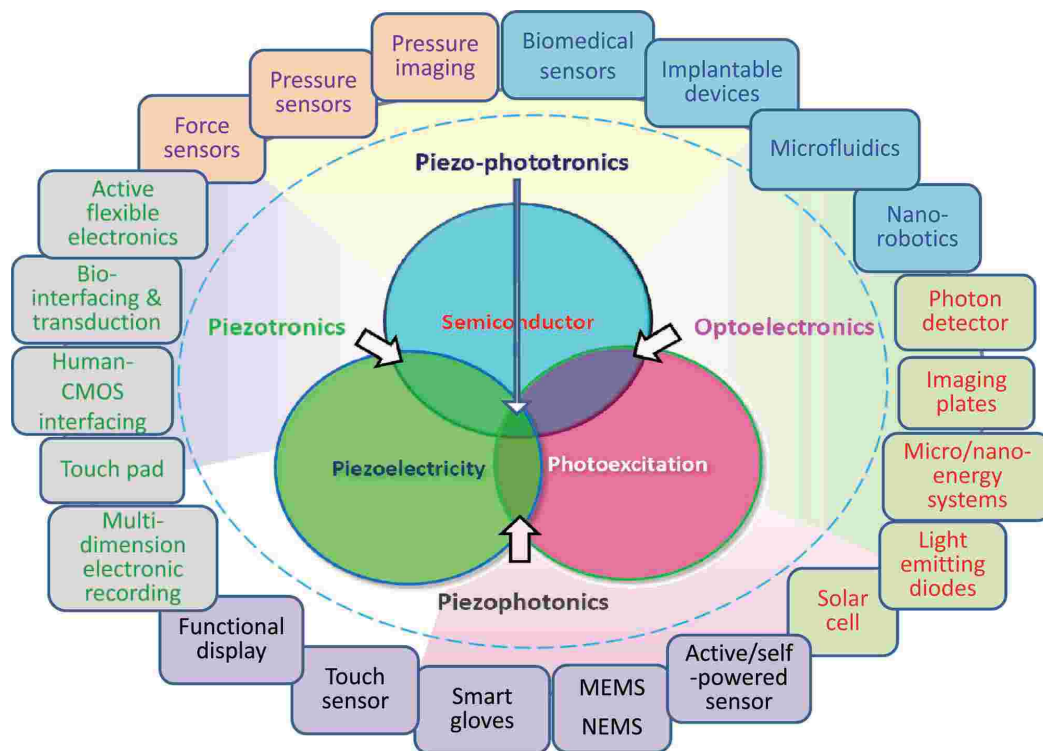
Az előző alfejezetben felsorolt elméleti hiányosságok és ellentmondások ellenére a poláros félvezető nanoszál alapú piezotronikai eszközök egész sorát mutatták be az eddig említettek felül: nyúlásmérő [84], áramlásmérő [85], nanoszál-nanocső hibrid tervezérelt tranzisztor [86], piezoelektromos logikai kapuk [87], elektromechanikai memória [87], ill. tapintásérzékelő mátrix [88]. A felsoroltak közül érdemes a legutolsót részletesen is bemutatni, mert az kapcsolódik leginkább a dolgozat témájához, ill. a bevezetőben említett PiezMat projekthez. A W. Wu és társai által ismertetett tapintásérzékelő mátrix egy keresztirányú (crossbar) szerkezet, melyben az egymásra merőleges alsó, ill. felső elektródasorokat vertikálisan elhelyezkedő, nyomásra érzékeny nanoszálkötegek kötik össze (2.6a,b ábra). A $100 \mu\text{m}$ -es rácsállandóval elhelyezett 92×92 db, egyenként $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ méretű taktilis pixel (taxel) az elektródák segítségével tetszőlegesen címezhető. A tapintásérzékelő mátrix elkészítése ötvözta a hagyományos mikrotechnológiai lépéseket a ZnO nanoszálak nedveskémiai növesztésével, amit sikerült Si hordozó mellett átlátszó rugalmas hordozóra (PET, 2.6c ábra) is megvalósítani. A korábbi munkákhoz hasonlóan a nanoszál mindkét oldalára Schottky-kontaktust alakítottak ki. Az egyes taxelekre alkalmazott nyomással – a piezotronikai effektust kihasználva – sikerült a nanoszálakon átfolyó áramot a nyomás nagyságának függvényében változtatni, állandó elektromos előfeszítés (1 V) mellett (2.6d ábra). Az egyes taxelek az előző fejezetben bemutatott mechanikai feszültséggel vezérelt tranzisztornak (SGVPT: Strain-Gated Vertical Piezotronic Transistor) felelnek meg. Az alkalmazott nyomásértékek (0-40 kPa) az emberi bőr érzékenységi tartományába esnek, ami ígéretes lehet a robotikai alkalmazások, ill. humán protézisek számára. Az egyes taxelek részletesebb elemzéséből látszik, hogy a már eredetileg is aszimmetrikus



2.6. ábra. 92×92 piezotronikai "taxelből" álló tapintásérzékelő szenzor sematikus ábrázolása (a); a polikristályos nanoszál tömbről készült SEM felvétel (b); az átlátszó szenzor fotója, bejelölve a $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ -es aktív területet (a marker vélhetően hibás és $0,5 \text{ cm}$ -t mutat); egy taxel válasza különböző mértékű nyomás és 1 V -os előfeszítés mellett (d), egy taxelen felvett I-V görbe relaxált és megnyomott esetben (e); sematikus sávdiaagrammok összenyomott állapotban az alsó (f), ill. felső (g) Schottky-átmenet záróirányú előfeszítése mellett [88]

I-V görbe nyomás hatására a pozitív és negatív tartományban egyaránt változtatja az alakját (2.6e ábra). A két egymással szembe fordított Schottky-diódának (back-to-back Schottky) megfelelő elrendezésben nyomás hatására Φ_B értéke az alsó/felső átmeneten csökken/nő (2.6f,g ábra). Bár nincs külön megemlítve, a pozitív és negatív piezoelektromos töltési oldal közötti aszimmetria abból adódhat, hogy a nanoszálban jelenlévő szabad többségi töltéshordozók elektronok, így előbbi oldalon lényegesen erősebben mutatkozik a töltésárnyékolási hatás. A szerzők szerint itt is jelentősége van az oxigénplazmás hőkezelésnek, melynek segítségével mind a relaxált állapothoz tartozó Φ_B értéket, mind pedig az idealitási faktort sikerült számottevően javítani. A látványos eredmények mellett ez a munka is számos kérdést felvet, melyekről a saját eredmények bemutatásánál lesz részletesen szó (6.2. alfejezet):

A ZnO nanoszerkezeteket a piezotronikai eszközök mellett az utóbbi két évtizedben számos különböző területen próbálták alkalmazni. Ezek közül kiemelkedő figyelmet kapott Huang és szerzőtársainak 2001-es munkája, melyben szobahőmérsékleti lasing effektusról számoltak be [3], melyet a ZnO magas exciton energiájának (60 meV) és a nanoszál rezonátorhatásának tulajdonítottak. Azóta hasonló nanoszálakat alkalmaztak festékkérzékenyített napelemben (DSSC: Dye Sensitized Solar Cell) TiO_2 nanorészecskék helyett [89], tömbi heteroátmenetes polimer napelemben (BHSC: Bulk Heterojunction Solar Cell) [90], közeli UV LED szerkezetben [91], hullámvezető lézerben [92], valamint számos kemorezisztív elven működő kémiai, biológiai, ill. gázszenzorban [93]. A piezotronikai hatást később különböző optikai funkciókkal is kiegészítették, mely egy egészen szerteágazó új terület, az ún. piezo-fototronika (piezo-phototronics) kialakulását eredményezte (2.7. ábra) [74].



2.7. ábra. Piezoelektromos, optikai és félvezető tulajdonságok közötti átfedéseket kiaknázó területek: piezotronika, piezofotonika, optoelektronika, ill. a hármás közös metszetben található piezo-fototronika. A szaggatott vonalon kívüli felsorolás az egyes témákhoz kapcsolódó alkalmazásokat mutatja [72]

Végül a területen tapasztalható látszólag hatalmas ütemű fejlődéssel kapcsolatban érdemes két kritikai észrevételt is tenni. Az elért eredmények döntő többsége Z.L. Wang két kutatócsoportjától (Georgia Tech és Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems) származik, melyhez képest viszonylag kevés számú független tanulmány található az irodalomban. Másfelől igazi áttörés –azaz kereskedelmi forgalomban megjelenő piezoelektromos nanoszál alapú energiagyűjtő vagy elektromechanikai érzékelő– azóta sem jelent meg. Utóbbinak valószínűleg az az oka, hogy ugyan a ZnO nanoszál valóban nagy felületen és gazdaságosan állítható elő, a szerkezet passzíváló réteg nélkül rendkívül érzékeny a környezeti hatásokra (pl. nedvesség és a semlegestől eltérő pH), így a hosszú élettartam nem biztosított.

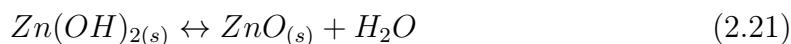
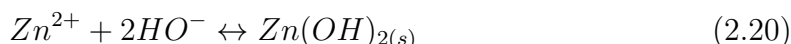
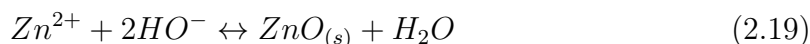
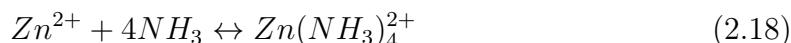
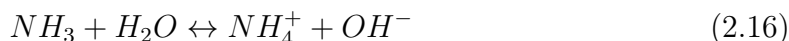
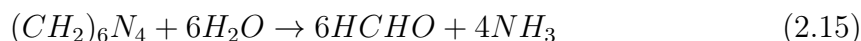
2.7. ZnO nanoszálak nedveskémiai növesztése

A tömbi és vékonyréteg forma mellett a ZnO egészen változatos morfológiájú mikro- és nanoszerkezet alakjában is előállítható. Az irodalmi eredmények között megtalálhatóak mikrokristályok, nanoszálak, spirálok, nagy oldalarányú (aspect ratio) nanoszálak, ill. rövid nanorudak [94]. Ezek elnevezésében nincs konszenzus, a disszertációban az angol szakirodalomban "nanowire"-nek nevezett szerkezetekre nanoszálként, a jellemzően 200 nm feletti átmérővel rendelkező, néhány mikrométer hosszúságú kristályokra pedig mikrorúdtként hivatkozom.

A mikro- és nanoszerkezetű ZnO előállítására számos fizikai és kémiai módszer ismert, sőt, az utóbbi időben egyre többen foglalkoznak a biológiai szintézissel is [95]. A vákuumkamrán alapuló növesztési módszerek közül érdemes kiemelni a lézerablációt

(PLD: Pulsed Laser Deposition) [96], a molekulásugaras epitaxiát (MBE: Molecular Beam Epitaxy) [97], a fémorganikus kémiai gőzfázisú leválasztást (MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [98], valamint a csőkályhában megvalósított gőzfolyadék-szilárd (VLS: Vapor-Liquid-Solid) [99] technikákat.

A nedveskémiai növesztések valamivel később terjedtek el, viszont számos előnyös tulajdonságuknak köszönhetően hamar népszerűbbé váltak, mint a száraz szintetizációs módszerek [100]. A növesztés alacsony hőmérsékleten zajlik, így sokkal szélesebb a lehetséges hordozók köre. Ráadásul a módszer könnyen alkalmazható nagyobb méretben is, ezért több ipari alkalmazás számára nyújthat gazdaságos technológiát. A nedveskémiai növesztésnek is számos változata van. A legelterjedtebb eljárás – amit munkám során én is használtam – egy cinksón, pl. cink-nitrát-hexahidrát (ZNH: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ill. hexametilén-tetraminon (HMT: $(CH_2)_6N_4$) alapuló recept. A HMT-t szokás más néven hexaminnak vagy meténaminnak is nevezni. Ismeretem szerint ezt a módszert ZnO mikroszerkezetek oldatból történő növesztésére legkorábban A. Verges és szerzőtársai alkalmazták 1990-ben [101]. Az oxid nanoszerkezetekkel foglalkozó kutatói közösség viszont inkább L. Vayssieres munkáiból ismeri a technikát [102, 103], melynek során a nanoszerkezet egy szilárd hordozó felületén jön létre heterogén nukleáció eredményeképpen. A jellemzően azonos HMT és ZNH koncentrációk ($\approx 2 - 50$ mM) mellett és $75-95^\circ C$ közötti hőmérsékleten végzett növesztés a legelfogadottabb modell szerint az alábbi reakcióegyenletekkel írható le [21]:



A HMT hőmérséklet hatására fokozatosan hidrolizálódik, melynek során formaldehidet és ammóniát hoz létre a reaktorban (2.15. egyenlet). Utóbbi a vízzel reagálva folyamatosan termeli az OH^- ionokat (2.16. egyenlet). Emellett a HMT pH pufferként viselkedve limitálja a szuperszaturációs arányt a folyadékban, kinetikusan kontrollálva ezáltal a ZnO NW képződést [104], és emellett gátolja a NW oldalait határoló m -kristálysíkok növekedését. Ezzel párhuzamosan a $Zn(NO_3)_2$ só oldásával Zn^{2+} ionok kerülnek az oldatba (2.17. egyenlet). Az ionok egy része ammónia jelenlétében és a pH függvényében $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ionokká alakul tovább (2.18. egyenlet) [104]. A szilárd ZnO képződése végül egy lépéses direkt (2.19. egyenlet) vagy két lépéses indirekt (2.20. és 2.21. egyenletek) úton valósul meg.

A kvázi-egyensúlyi termodinamikai folyamat során a minimális szabad energiára való törekvés az alacsonyabb energiájú m -kristálytani síkoknak kedvez a nagyobb

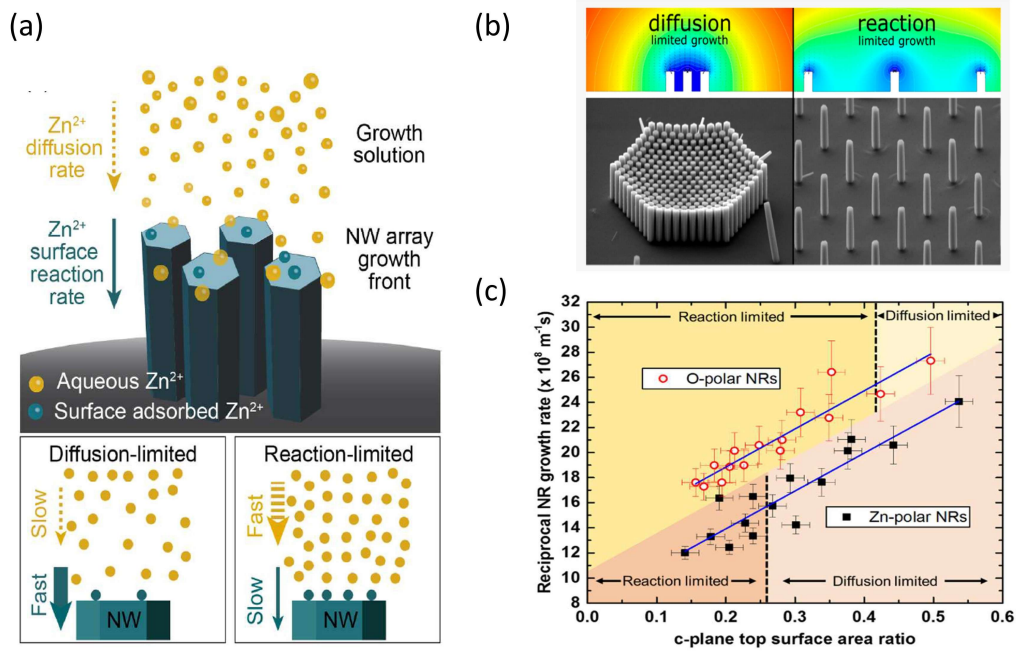
energiájú c -síkokkal szemben, nagy oldalarányú nanoszálakat hozva ezáltal létre. A szintézis egy nukleációs és egy nanoszál-növekedési lépésből áll. Előbbi szempontjából nagy jelentősége van a felület minőségének és polaritásának. Orientált ZnO nanoszálak kontrollált sűrűségben ZnO mag felületén hozhatók létre. Ez a felület lehet egy orientált nanorészecskés bevonat, egy összefüggő vékonyréteg, vagy akár egykristály is. A nanoszálak növekedési irányát –amint később látni fogjuk (4.2. alfejezet)– a magréteg orientációja határozza meg. A nanorészecskés magréteg-bevonat készítésére a legelterjedtebb módszer a Greene és társai által javasolt cink-acetát termikus bomlásán alapuló technika, mely szinte minden, hozzávetőleg 350°C -ig hőálló hordozó felületén elvégezhető [105]. A magréteget maszkréteggel bevonva és azon ablakokat nyitva lehetőség nyílik a növesztési helyek kijelölésére. A módszert a szakirodalom terület szelektív növesztésnek nevezi (SAG: Selected Area Growth).

A növesztett ZnO NW geometriája erősen függ a növesztési paramétereiktől, azaz elsősorban a HMT és ZNH prekursorok koncentrációjától, a hőmérséklettől, ill. a növesztési időtől. Szintén nagy szerepet játszik az oldat pH-ja, ill. a növesztés egyéb körülményei: a minta orientációja, a minta felületén található magkristályok sűrűsége, a terület szelektív növesztés kitöltési állandója, a reaktor zárt vagy nyitott kialakítása, van-e kevertetés, tartalmaz-e az oldat felületaktív anyagot vagy adalékot stb. Ezek mélyebb megértéséhez nagy segítséget nyújt a reakció-diffúzió modell, melyet erre az anyagrendszerre elsőként Boercker és társai alkalmaztak 2009-ben [106]. A modell segítségével kvalitatív módon igazolták, hogy a zárt reaktorban növesztett nanoszálak hosszának inhomogenitása a szelektív növesztési ablakon belül a diffúziólimitált folyamat következménye. A továbbfejlesztett, kvantitatív modell helyességét Chengnek és szerzőtársainak sikerült egy olyan átfolyásos reaktorral igazolniuk, melyben sem a hőmérséklet, sem a prekursor-koncentráció nem változik a növesztés ideje alatt, azaz nem kell várni a felmelegedésre a reakció elején és nem merül ki az oldat a növesztési idő végére. Legfontosabb megállapításuk az volt, hogy a NW c tengely irányú növekedési sebessége nem függ a magok számbeli sűrűségétől, csak a nanoszálak együttes keresztmetszetének relatív kitöltési tényezőjétől (S) [107]:

$$S = n_{NW} \langle A_{NW} \rangle, \quad (2.22)$$

ahol n_{NW} a nanoszálak felületi számbeli sűrűségét, $\langle A_{NW} \rangle$ pedig a nanoszálak felső, c -síkkal határolt lapjának átlagos területét jelenti. Mint megállapították, adott prekursor-koncentráció esetén, egy kritikus kitöltési tényező (S_{cr}) érték fölött a folyamat diffúziólimitálttá válik, azaz a növekedési sebességet a ZnO-ot felépítő ionok anyagtranszportja határozza meg. S_{cr} érték alatt viszont a reakciósebességi állandó lesz a meghatározó tényező, ilyenkor reakciólimitált folyamatról beszélünk (2.8b ábra).

A [107] és [108] tanulmányokban javasolt egydimenziós modellben az S kitöltési állandóval jellemezhető nanoszál tömb elkezdje fogyasztani a közelében lévő ionokat, így koncentrációgradiens alakul ki a nanoszálak teteje és a tömbi oldat között (2.8a ábra). A Fick-törvénynek megfelelően a koncentrációkülönbség hatására létrejövő anyagáram arányos a koncentrációgradiens mértékével. Ennek eredményeképpen egy δ vastagságú diffúziós réteg jön létre, melyben a nanoszáltól távolodva lineárisan nő a prekursor-koncentráció, a felületén közvetlenül mérhető c_{NW} értékről a reaktor belsejében jellemző tömbi c_B -ig. Itt feltételezzük, hogy a folyadékban lezajló homogén nukleáció mértéke elhanyagolható a ZnO növekedést tápláló heterogén kristályképződéshez képest. Amennyiben azt is feltesszük, hogy a ZnO képződése egy elsőrendű reakció, mely a k_{NW} reakciósebességi állandóval jellemezhető, akkor a NW növekedési



2.8. ábra. Reakció-diffúzió modell sematikus ábrázolása a NW közelében: diffúzió- ill. reakciólimitált eset. A nyíl vastagsága a diffúzió nagyságát, ill. a reakció sebességét szimbolizálja [107] (a). Területszelektív növesztés diffúzió-, ill., reakciólimitált tartományban (b). Látható, hogy az előbbi esetben a nanoszálak hossza a mintázott tömb belseje felé csökken, ami az oldat lokális elszegényedével magyarázható [108] (c). A NW poláros *c*-síkjának növekedési sebessége az *S* kitöltési tényező függvényében Zn-, ill. O-poláros esetben [109]

sebesség (R_{NW}) reciproka az alábbi módon fejezhető ki:

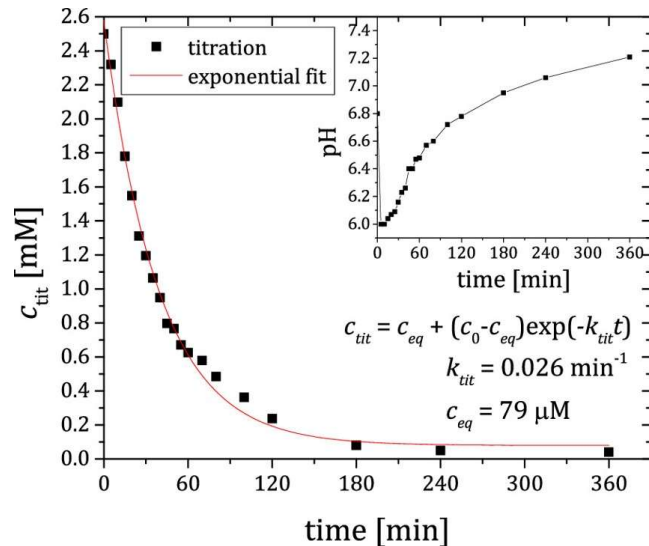
$$\frac{1}{R_{NW}} = \frac{1}{k_{NW}V_{MCB}} + \frac{\delta}{D_{Zn}V_{MCB}}S \quad (2.23)$$

ahol V_M a ZnO moláris térfogata ($1,45 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$), D_{Zn} a Zn²⁺ ionok diffúziós állandója vízben ($2,91 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) [108]. Különböző S értékek mellett elvégezve a növesztéseket és kiszámolva az azokhoz tartozó növekedési sebességeket meghatározhatók az adott reakcióra jellemző k_{NW} és δ mennyiségek, melyek segítségével kiszámolható az ún Thiele-modulus:

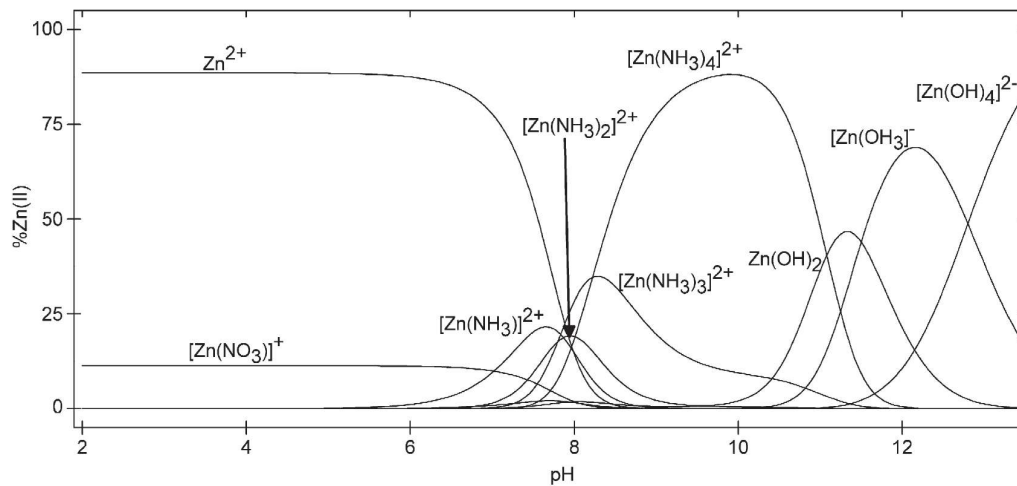
$$\Phi = \frac{k_{NW}S\delta}{D_{Zn}} \quad (2.24)$$

A folyamat $\Phi \gg 1$ esetben diffúziólimitált, $\Phi \ll 1$ esetben pedig reakciókontrollált. A fentiek ismeretében szintén kifejezhető a NW felületén tapasztalt ionkoncentráció, mely diffúziólimitált esetben akár c_B töredéke is lehet: $c_{NW} = c_B/(\Phi + 1)$.

Az eddigiekben bemutatott modell azt az idealizált esetet írta le, amelyben –például egy szabályozott átfolyós reaktornak köszönhetően– c_B időben nem változik. A leggyakrabban használt zárt reaktorok esetén ez nem teljesül, így a modellben c_B folyamatosan csökken, melynek üteme titrálással határozható meg (2.9. ábra) [108]. Ráadásul a prekursor-koncentrációkkal együtt az oldat pH-ja is folyamatosan változik, melynek hatására új ionkomplexek jelenhetnek meg vagy tűnhetnek el. Míg savas pH (2-6) mellett a Zn²⁺ és [Zn(NO₃)]⁺ ionok dominálnak, semlegeshez közeli –és főleg lúgos tartományban– számos további Zn(II) ionkomplex is jelen van az oldatban



2.9. ábra. A tömbi prekursor-koncentráció, illetve a pH változása a növesztés ideje alatt. A kiindulási koncentráció 2,5 mM volt [108]



2.10. ábra. $\text{Zn}(\text{II})$ ionok és ionkomplexek fajlagos aránya a vizes oldat pH-jának függvényében [104]

(2.10. ábra) [104]. Tehát amennyiben a növesztés kinetikáját részletesen akarjuk vizsgálni, érdemes a hőmérséklet mellett a pH-t és az ionkoncentrációkat is folyamatosan monitorozni. A hiányosságai ellenére a modell segítségével sikerült kvantitatívan is leírni a nanoszál tömbön belüli magasság-inhomogenitást (2.8b ábra) [108], valamint a $\Phi = 1$ -hez tartozó kritikus S_{cr} kitöltési tényezőjét Zn-, ill. O-poláros NW esetén (2.8c ábra) [109].

3. fejezet

Kísérleti módszerek

Ebben a fejezetben röviden ismertetem azt a két mikroszkópos technikát, mely a disszertáció több fejezetében is szerepet kap. A speciálisabb mérések bemutatására az adott alfejezetben kerül sor. Szintén nem itt, hanem a kutatási eredményeket tartalmazó fejezetekben tárgyalom a nedveskémiai növesztési módszert, ill. az általunk kidolgozott mintapreparációs technológiákat, mivel azok döntő többsége új módszernek tekinthető.

3.1. Pásztázó elektronmikroszkópiás technikák

A dolgozat tárgyát képező ZnO nanoszálak méretük folytán nagyfelbontású mérési és mintakészítési eljárásokat igényelnek. Erre a célra a legtöbb esetben az UV és látható fény mint vizsgálati és mintázatkészítési "eszköz" a viszonylag nagynak tekinthető hullámhossz miatt nem alkalmas. Sokkal nagyobb szerepet játszott a vizsgálatokban a nagyságrendekkel rövidebb hullámhosszal jellemezhető, 10-30 keV energiájú elektron, ill. a néhány nanométer átmérőjűre fókuszálható elektronnyaláb. A növesztett nanoszerkezetek megfigyelésére ezért leggyakrabban pásztázó elektronmikroszkópot (SEM: Scanning Electron Microscope) és néhány esetben transzmissziós elektronmikroszkópot (TEM: Transmission Electron Microscope) vettünk igénybe. A dolgozatban szereplő spektroszkópiai vizsgálatok közül kiemelkedő jelentőségű a SEM katódlumineszcencia (CL: CathodoLuminescence), ill. a SEM-be szerelt mikromanipulátorral végzett hajlítási teszt. Történtek kísérletek *in-situ* elektromechanikai mérésekre is, pl. nanoszálhajlítás közben rögzített transzport mérések, azonban ezek nem bizonyultak sikeresnek a SEM kamrában jellemző viszonylag magas elektromos zajnak, ill. a pásztázás közben folyamatosan leváló, elektromosan vezető szénalapú kontaminációnak köszönhetően. A növesztéshez használt területszelektív mintázat kialakításához az esetek döntő többségében elektronsugaras litográfiai (EBL: Electron Beam Lithography) módszert használtunk.

A disszertációban szereplő SEM képek egy részét Japánban, egy Hitachi S4800 téremissziós berendezéssel készítettem. Az itthoni berendezés egy szintén téremissziós katóddal rendelkező LEO 1540XB kereszt sugaras (SEM/FIB) rendszer, melyhez sikerült beszerezni két háromtengelyű, Kleindiek MM3A-EM típusú mikromanipulátort, melyekkel a nanoszálhajlítási teszteket végeztük (5.1.1. alfejezet). A SEM CL mérések (5.2. alfejezet) a japán partnernél egy Hitachi SU6600 rendszerrel történtek. Az elektronsugaras besugárzás által keltett katódlumineszcencia-jelet egy spektrométer (Horiba iHR320) bontotta fel, melyet egy sokcsatornás CCD-vel (Andor Tech.

DU420A-BU2) detektáltunk a spektrumok felvételéhez, ill. egy fotonsokszorozó csövet (Hamamatsu R943-02) a monokromatikus térképek felvételéhez. A mintatartó hőmérsékletét egy He-N₂ rendszer segítségével lehet szabályozni a 10-300 K tartományban. A CL mérés az 5.2.2. alfejezetben hajlítással is kiegészül, melyhez szintén egy Kleindiek MM3A-EM típusú mikromanipulátort használtunk. A dolgozatban előforduló nanoszál tömbök három különböző EBL rendszerrel lettek megmintázva. A korai (2005-2007) és a japán-magyar együttműködés keretében szintetizált minták egy 50 keV-os Elionix ELS-7500EX dedikált EBL rendszerrel készültek. A második időszakban (2008-2014) az itthoni laborban egy régi típusú, Raith sugárvezérlővel és szoftverrel kiegészített (ELPHY Quantum 3.0), 35 keV-os termokatódos Jeol IC848-2 SEM berendezést használtunk. 2014-ben sikerült az osztálynak egy felújított, szintén dedikáltan EBL-re készült, 30 keV-os Raith 150 rendszert beszereznie. Összehasonlítva a három rendszert az Elionix rendelkezett a legjobb felbontással, a leghajlíthatóbb ZnO nanoszál tömbök ezzel készültek. A Jeol IC848-on készült mintákat használtuk a korai nanoszál tesztelesekre. A Raith 150 rendszer 6"-os mintatartójának és rendkívül rugalmas szoftverének köszönhetően kiválóan alkalmas volt a mintázatok szeletszintű írására és a soklépéses, rendkívüli precizitást igénylő (<50 nm) illesztésekre. A használt EBL rendszer típusát a mintakészítési körülményeket összefoglaló táblázatban is fontosnak tartottam bejelölni (F3. táblázat). A disszertációban bemutatott transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) kép Japánban, egy JEOL JEM-2010 200 kV-os berendezéssel készült.

3.2. Pásztázó tűszondás mérések

A másik mérőműszer-család –mely szintén alkalmas a nanométeres felbontásra– a pásztázó szondás mikroszkóp (SPM: Scanning Probe Microscope). A bemutatott eredmények döntő többségéhez az intézet által 2009-ben vásárolt Smart SPM1010 típusú (AIST-NT) AFM-et használtuk. A szoftver a hagyományos kontaktus, tapogató és nem-érintkező üzemmódok mellett számos mérésre, pl. piezoválasz jelek térképezésére is alkalmas. Ezt a rendszert használtuk a növesztési hordozók felületének vizsgálatára (4.2. alfejezet), a nanoszálak hajlítására (5.1.2. alfejezet), az alul-felül kontaktált tapintásérzékelők polimer visszamarási tesztjei során (6.2. alfejezet), valamint az alulról kétszeresen kontaktált tapintásérzékelők teszteléséhez (6.1. alfejezet). Utóbbi esetben a nanoszálak hajlítása közben az elektromos jeleket egy Keithley 2635B forrás-mérő műszerrel (SMU: Source Measure Unit) monitoroztuk. A legérzékenyebb elektromos AFM mérések a német partner laborjában (Fraunhofer IAF) történtek egy rendkívül kis áramerősségek (~10 aA) rögzítésére is alkalmas potenciosztáttal felszerelt (Bio-Logic) AFM segítségével (5.3. alfejezet).

Új kutatási eredmények

volk.janos_92_23

4. fejezet

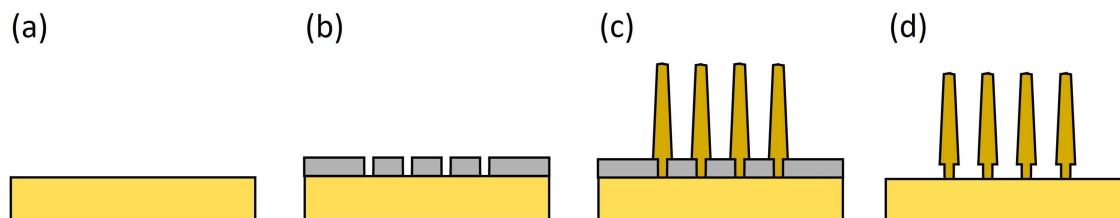
ZnO nanoszálak terület szelektív nedveskémiai növesztése

Ebben a fejezetben a vertikális nanoszál tömbök növesztésére kidolgozott terület szelektív nedveskémiai eljárást (SA-WCG: Selective Area Wet Chemical Growth) mutatom be; először ideálisnak tekinthető ZnO egykristályra, majd különböző minőségű ZnO vékonyrétegekre. A harmadik alfejezetben két alternatív mintázási eljárással támogatott növesztést ismerhetünk meg, melyek segítségével a kristályok szubmikrométeres periodicitású rendben, nagy felületen, gazdaságosan növeszthetők.

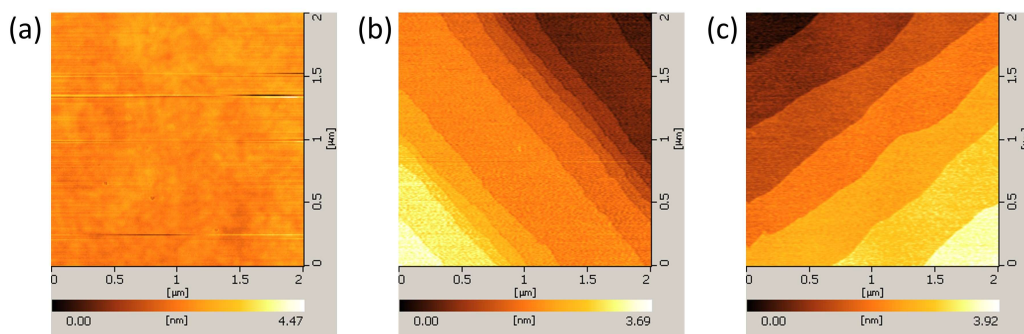
4.1. Növesztés egykristály hordozóra

Az általam kidolgozott SA-WCG módszer az alábbi lépésekből áll: i) a ZnO egykristály felületi kezelése; ii) mintázat létrehozása elektronsugaras litográfiával (EBL); iii) nedveskémiai növesztés; iv) parazita ZnO kristályok és szennyezők eltávolítása a maszkoló réteg acetonos leoldásával (lift-off) (4.1. ábra).

Első lépésben egy ideális magkristályt, azaz egykristályos ZnO hordozót használtam. Az ötletet a Si egykristály növesztésére használatos Czochralski módszer adta [110]. Munkám során három különböző gyártótól származó ZnO egykristályt is kipróbáltam, melyek közül a legnagyobb optikai transzmissziójú és legalacsonyabb felületi érdességű a japán Furuuchi Chemical cég által gyártott hordozó volt. Az AFM mérések mind a Zn-, mind az O-poláros polírozott oldalon közel azonos érdességet mutattak (4.2a ábrán). Célom az volt, hogy kémiai tisztítással és hőkezeléssel atomi lépcsőkkel fedett, rekonstrukciótól mentes felületet hozzak létre. Az optimalizáció eredmé-



4.1. ábra. Terület szelektív nedveskémiai növesztési módszer lépései: a ZnO egykristály felületi kezelése (a); nukleációs mintázat létrehozása elektronsugaras direkt írással (b); nedveskémiai növesztés (c); parazita ZnO kristályok és szennyezők eltávolítása a maszkoló réteg acetonos leoldásával (lift-off) (d)

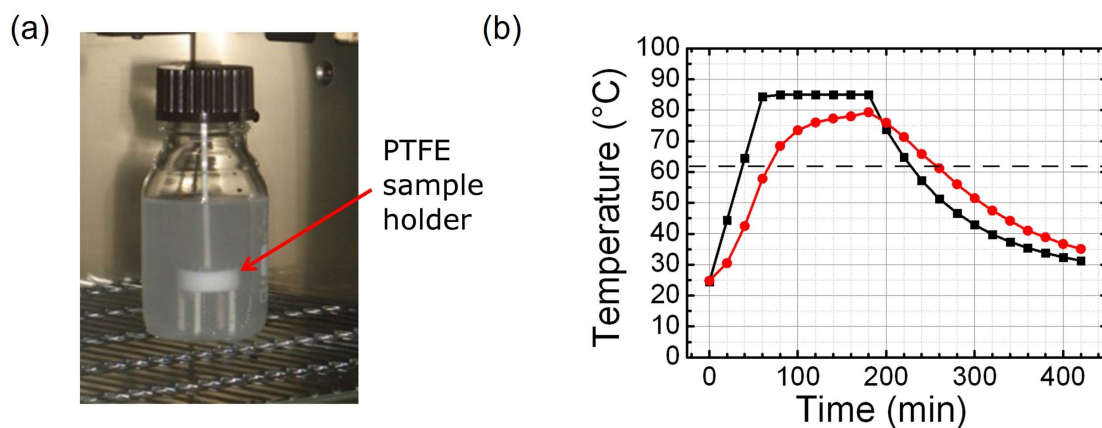


4.2. ábra. ZnO egykristály hőkezelés előtt (a) és után (b-c). A hőkezelés hatására Zn-poláros felület esetén a teraszos felület lépcsői $c/2$ (b), míg az O-poláros oldalon c magasságúak (c), ahol c a ZnO elemi cellájának c tengely szerinti mérete ($\approx 5.2\text{\AA}$)

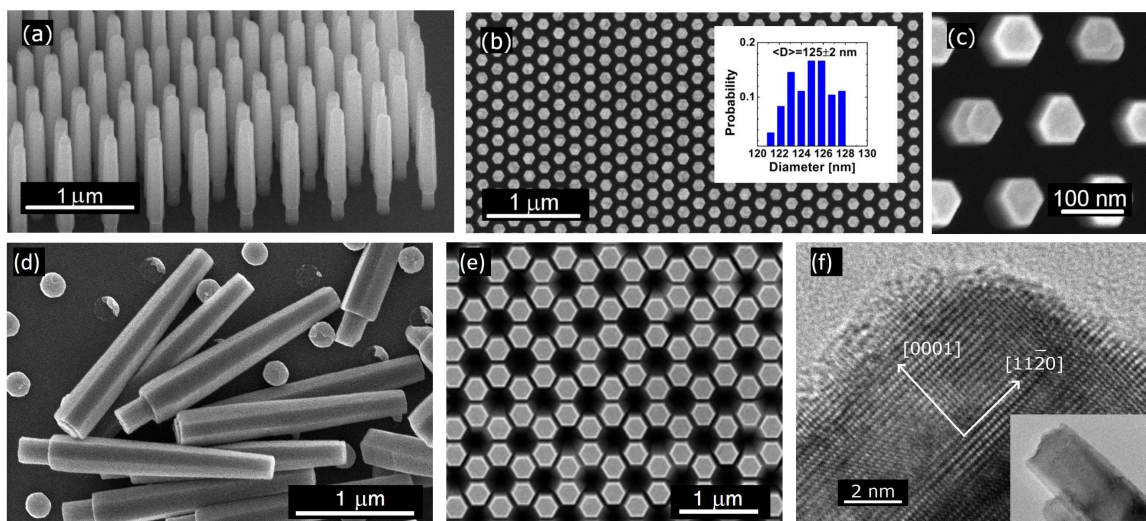
nye egy $1050\text{ }^\circ\text{C}$ -os, 8 h-ás hőkezelés volt oxigén atmoszférában. Hogy elkerüljem a felületi szublimációt, a ZnO egykristályt két ittrium-oxid stabilizált cirkónium-oxid (YSZ: Yttria Stabilized Zirconia) szelet közé fogva helyeztem a horizontális kvarc kemencébe. Az AFM mérések mindkét oldalon igazolták a teraszos szerkezetet, annyi különbséggel, hogy míg az O-poláros felület esetén a lépcsők átlagos magassága közel c (4.2b ábra), addig a Zn polár esetén $c/2$ (4.2c ábra), mely összevág Dulub és szerzőtársai eredményével [18].

Az egész éjszakás hőkezelést követően nukleációs mintázatokat hoztam létre 250 nm vastag poli(metil-metakrilát) (PMMA) rétegben EBL segítségével. Ezeknek a mintázatoknak a kialakítását kezdetben az Elionix EBL rendszerrel végeztem, melynek során különböző átmérőjű ($d_w=75\text{-}150\text{ nm}$) és egymástól különböző középpontos távolságra ($\Lambda=200\text{-}525\text{ nm}$) elhelyezkedő, korong alakú lyukakat alakítottam ki hatszög (HEX), ill. méhsejtrács (HC) alakzatokban. Közvetlenül az EBL mintázat előhívása után következett a nedveskémiai növesztés, mely egy zárt üvegben történt a ZNH és HMT 1:1 arányú elegyében. A minta befogására egy teflon tartót készítettem, melyben a minta vízszintesen helyezkedett el a mintázott felével lefelé fordítva (4.3a ábra). Erre az orientációra azért volt szükség, mert a reaktorban spontán képződött ZnO mikrokristályok a felületre ülepedve gátolhatják a növesztési ablakokból a növekedést, amennyiben a mintázott felület van felül. Egy másik megoldás a minta függőleges rögzítése. A növesztéseket egy szárítószekrényben végeztem, t_+ idejű programozott felfűtés, t ideig tartó T hőmérsékletre beállított szinten tartással és t_- idejű természetes hűlési szakasszal. Érdeemes megjegyezni, hogy a szárítószekrény hőmérséklete a reaktor feletti légtérben rögzített hőmérő alapján van szabályozva, így a reaktor folyadékterének hőmérséklete mindig időben késleltetve követi a levegő hőmérsékletét, ill. nem éri el a beállított maximális hőmérsékletet. A 4.3b ábra a szárítószekrény hőmérőjével rögzített hőmérsékletprofil hasonlítja össze az üveg falán infravörös hőmérővel mért értékekkel.

A program közben a kezdetben átlátszó reaktorban folyamatosan fokozódó csapadékképződés figyelhető meg, ami az oldatban keletkező spontán homonukleációs magok eredménye (4.3a ábra). A mintatartót vagy melegen vettem ki a reaktorból, vagy lassú kihűlést követően. Ezután következett egy alapos vizes mosás, a minta leszerelése a tartóról, majd egy acetonos áztatás, mely a PMMA réteg, ill. annak felületére kivált parazita kristályok eltávolítására szolgált. A mintakészítés 5-5 perces izopropil-alkoholos (IPA), ill. deionizált vizes (DI) tisztítással, valamint egy alapos nitrogéngázos lefűjással fejeződött be.



4.3. ábra. ZnO nanoszál-növesztési cella vízszintes, lefelé néző mintabefogással közvetlenül a magas hőmérsékleti program lejárta után (a). Tipikus hőmérsékletprofilok a növesztés közben: a szárítószekrény programja (fekete), ill. a reaktor falán mért hőmérséklet (piros) (b)



4.4. ábra. Terület szelektív nedves kémiai módszerrel (SA-WCG) ZnO egykristályra növesztett nanoszerkezetekről készült SEM (a-e), ill. TEM (f) felvételek

A különböző polaritású felületen (Zn és O), különböző növesztési ablakmérettel, rácsállandóval és növesztési körülmények között keletkezett ZnO nanorúd-tömbökről készült montázs a 4.4a-e ábrákon látható, míg az ezekhez tartozó mintakészítési körülményeket az F3 táblázat első öt sora foglalja össze (Epi-HC-O, Epi-HEX-Zn, Epi-HEX-O, Epi-HC-Zn, Epi-HC-Zn-cc). Szembetűnő a kristályok szinte tökéletes, felületre merőleges orientációja. TEM vizsgálattal sikerült megerősíteni, hogy a nanoszálak egykristályosak és a hossz tengelyük valóban az $\langle 1000 \rangle$ kristálytani irányba mutat (c tengely) (4.4f ábra). Amint az a szándékosan kitört kristályokból látszik (4.4d ábra), a kiindulási nukleációs ablakok kerekdedek voltak, a PMMA szintje fölé nőtt kristályok azonban a kristálytanilag legkedvezőbb hatszöges keresztmetszetet vették fel. Ennek megfelelően a kristályok egy hengeres alsó szegmensből és egy hatszög keresztmetszetű csunkolt gúla részből állnak. A hengeres nyél talpponti átmérője nagyobb ($\approx 220 \text{ nm}$), mint az EBL tervben szereplő $d_w = 150 \text{ nm}$ névleges érték, ami a fókuszált elektronnyaláb véges vastagságával, a PMMA-ban történő elektronszórással és az előhívási

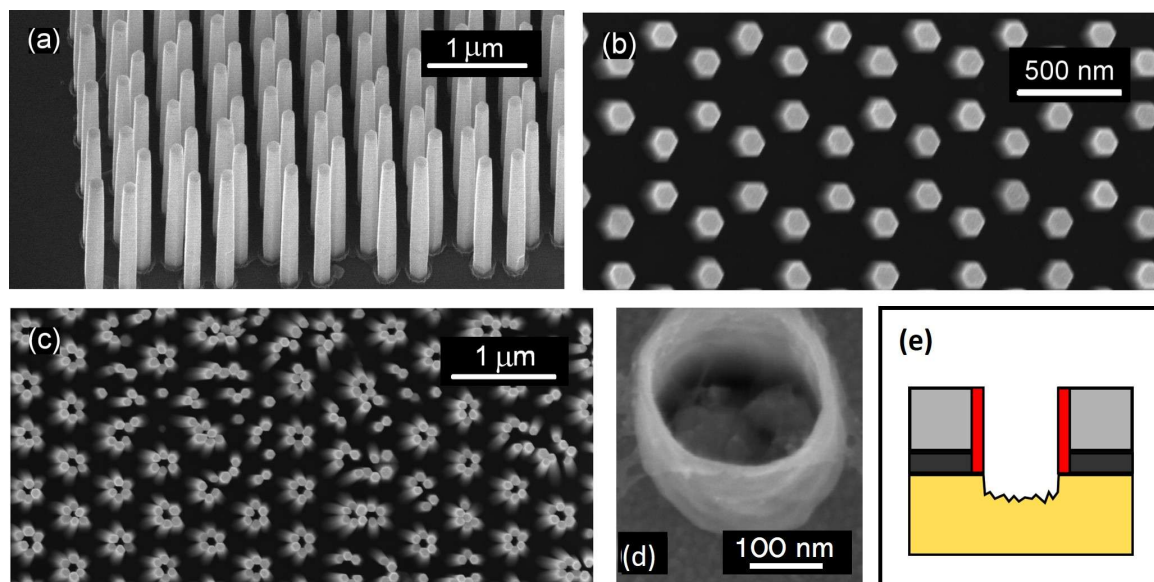


4.5. ábra. *Területszelektív nedveskémiai növesztés keménymaszkon keresztül: fémréteg leválasztása (a); mintázat kialakítása EBL-lel (b); nukleációs ablakok átképzése a keménymaszkba ionmarással (c); nedveskémiai növesztés (d). A PMMA acetonos leoldása történhet a növesztés előtt vagy után*

folyamat véges felbontásával magyarázható. Szintén megfigyelhető, hogy a PMMA felett szabadon nőtt kristályszegmens enyhén kúpos alakú, ami kisebb vagy nagyobb mértékben mindegyik hasonló technikával növesztett nanoszálra jellemző. Az $\{1\bar{1}00\}$ síkok (m) által határolt hatszöges keresztmetszet az egykristály laterális orientációját követte, ami a hordozók jelölése (flat) alapján volt beazonosítható. A kísérletekből az is kiderült, hogy a nanoszálak hossza a növesztési idővel és az oldat töménységével növelhető. A bemutatott mintasorozatban a nanoszálak hossza a beállítási paraméterek függvényében $L=0,5-2,3 \mu\text{m}$ között változott. A nanoszálak oldalirányú megvastagodása ezeken túl még függ a nanoszálak közötti távolságtól is. A túl tömény oldat ($c_B=40 \text{ mM}$) szélsőséges esetben a kristályok epitaxiális összenövését is eredményezheti (4.4e ábra). Azonban rövid növesztési idők és kis periodicitás mellett egészen magas nanoszálsűrűség hozható létre ($n_{NW} = 29 \mu\text{m}^{-2}$) (4.4c ábra), ráadásul az átmérők a precíz EBL mintázásnak köszönhetően egészen kiváló homogenitást mutatnak. A 4.4b ábrán látható mintán (F3. táblázat, Epi-HEX-Zn) végzett képanalízis alapján a nanoszálak ekvivalens terület átmérője $[111] D_S = 2\sqrt{A_{NW}}/\pi = 125 \pm 2,1 \text{ nm}$ -nek adódott, ami 1,6% relatív szórásnak felel meg (4.4b beillesztett ábra). Szintén érdemes megemlíteni, hogy különösen kisterületű mintázatok esetén (pl. $A_{arr} = 10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) a nanoszálak a tömb szélén lényegesen hosszabbak voltak, mint annak belsejében, ami egybevág Cossuet és társai által később részletesen vizsgált [109] és a 2.7. alfejezetben említett diffúziólimitált esettel ($\Phi \gg 1$).

Némileg módosított technológiával hasonló minőségű, de alsó kontaktussal ellátott nanoszálak hozhatók létre. A módszer kidolgozásánál a fő motivációt az akkoriban megjelent [70] nanogenerátor eszköz hatásfokának javítása jelentette egy lényegesen nagyobb geometriai homogenitás megvalósításán keresztül. A kiindulási ZnO egykristályt ebben az esetben egy 30 nm vastagságú ionporlasztott Ru borítja [112]. Az EBL mintázatot Ar^+ sugaras fizikai marással (ion-milling) képeztem át (4.5. ábra), melynek során a párhuzamos ionnyaláb először eltávolítja a fémet a kijelölt korong alakú ablakokból, majd a beállított marási idő függvényében a hordozó egykristály felületét is némileg porlasztja. Növesztés előtt a PMMA-t érdemes volt eltávolítani, mivel az ionsugaras marás hatására a növesztési ablakok egy részét is maszkolta.

A korábbihoz hasonló körülmények között növesztett (F3 táblázat: Ru-HC-100, -75 ill. -50) nanoszálak szintén az alapkristály c tengely irányában nőttek (4.6a ábra) és hatszög keresztmetszetükkel egységesen orientáltak (4.6b ábra), ami az epitaxiális növekedési módot igazolja. Ebből arra lehet következtetni, hogy az EBL-t követő ionmarási lépés nem amorfizálta az egykristályos ZnO magkristály felületét a keménymaszk nukleációs ablakaiban. A nanoszálak tövével általában egy acetonsal nem oldódó gyűrű alakú objektum volt látható SEM-ben, mely vélhetően a növesztési ablak oldalára visszaporlódott Ru eredményeképpen jött létre (4.6d,e ábra). Bár



4.6. ábra. Keménymaszk felhasználásával növesztett ZnO nanoszálak SEM képei. A 30 nm vastag Ru vékonyrétegben kialakított $d_w = 100\text{nm}$ (a), 75nm (b), 50nm (c) átmérőjű nukleációs ablakokból a nanoszálak az ionmarási lépés ellenére epitaxiálisan nőttek. A nanoszálak tővénel keletkező gyűrű alakú objektum SEM képe (d), mely vélhetően a növesztési ablak oldalára visszaporlódott Ru eredményeképpen jött létre (e)

méréssel nem igazoltam, a tapasztalatok alapján az ionmarásos technikával készült mintázatból növesztett ZnO nanoszálak mechanikailag ellenállóbbak voltak, mint a felületre közvetlenül növesztett kristályok. További érdekes megfigyelés volt, hogy a névlegesen $d_w = 50\text{ nm}$ átmérőjű nukleációs ablakokból és $\Lambda = 175\text{ nm}$ távolságban növesztett viszonylag nagy oldalarányú ($\sim 26:1$) hajlékony nanoszálak hegyei csomókba álltak össze (4.6c ábra). A lehetséges okokat, ill. a SA-WCG technikával növesztett nanoszálakkal kapcsolatos további eredményeinket a [113] közlemény részletezi.

Összefoglalva, mind a lágy-, mind a keménymaszkos SA-WCG technikával olyan homogén nanoszál tömböket sikerült létrehozni, melyben a nanoszálak átmérője a $D_S = 90 - 330\text{ nm}$ tartományban volt hangolható. A fent bemutatott eredmények 2006-2007-ben, a NIMS-ben eltöltött időszak alatt születtek. Bár azóta számtalan hasonló kísérletet végeztünk különböző paraméterek mellett, ezek a kezdeti minták mutatták a legjobb geometriai homogenitást. Ennek két fő oka van: a felületkezelt és kiváló minőségű ZnO egykristály hordozók, ill. a különlegesen precíz EBL rendszer (Elionix ELS-7500EX). Ezek a nanoszálak abban az időben –nagy valószínűség szerint– a leghatározottabb geometriájú, alulról-felfelé növesztett nanoszerkezetek voltak. Vélhetően a 2006-ban folytatott levelezésekben bemutatott eredmények hatására tért át Z. L. Wang csoportja is a korábbi száraz növesztési technikákról (VLS) a nedveskémiai növesztésekre [114].

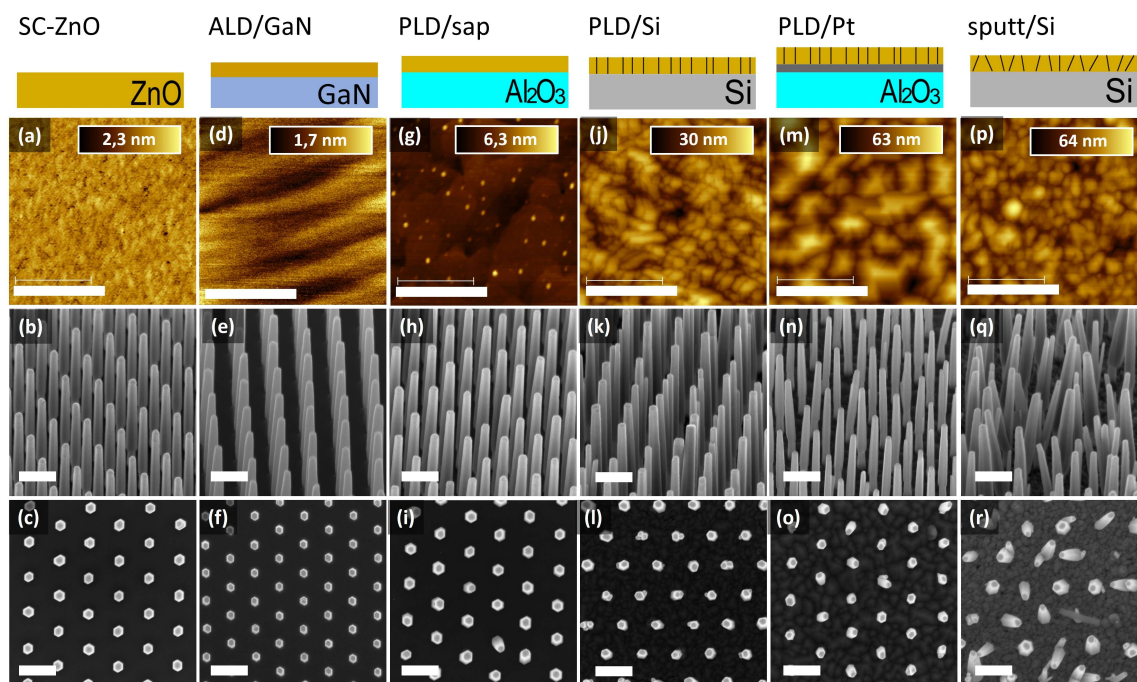
4.2. Növesztés vékonyrétegekre

Az eddig ismertett NW növesztéseknél a hordozó egykristályos ZnO volt. Bár ez a szubsztrátum a nanorudak kristálytani orientáltsága és geometriai homogenitása szempontjából ideális, a legtöbb gyakorlati alkalmazás számára szükség van egy olyan,

nagyobb szeletméretben előállítható és olcsóbb anyagra, mint pl. a Si vagy a zafír. Elektronikai alkalmazások esetén gyakori elvárás, hogy a nanoszál elektromosan el legyen szigetelve a hordozótól, míg optikai alkalmazások esetén gyakran van szükség törésmutató-kontrasztra a határfelületen. Bár száraz technológiával (VS, VLS, PLD stb.) a ZnO nanoszálak számos különböző felületen növeszthetők [115], a fent bemutatott nedveskémiai módszerrel azokat idegen hordozóra közvetlenül még nem sikerült epitaxiálisan növesztetni. Nagy valószínűség szerint a rácsillesztettség önmagában még nem elégséges, hanem további feltételek megléte szükséges a heteroepitaxiális növekedéshez. Ilyen esetekre jelenthet megoldást egy szokványos szeletre leválasztott ZnO magréteg. Az évek során számos külföldi kutatócsoporttal (NIMS, Nanovation Ltd, VCU, ULEI, CEA-Leti) együttműködve több mint 15 különböző minőségű ZnO felületet teszteltünk. Ezek közül jelen alfejezetben hat különböző minőségű magréteget és az azokra növesztett nanoszálakat fogom összehasonlítani morfológiai és kristálytani szempontból. A mintasorozat az egykristályos referenciával indul, tartalmaz két epitaxiális, két erős egytengelyű textúrával jellemezhető polikristályos és egy gyengén textúrált, szintén polikristályos mintát. Közös a rétegekben, hogy Si vagy zafír szeletre lettek leválasztva. Az alfejezetben ismertetett eredmények nagy része a partnerekkel közösen írt tanulmányban [116] is megtalálható.

Az összehasonlított ZnO felületek (kerek zárójelben a mintanévvel, szögletes zárójelben a leválasztást részletező referenciával): i) Zn-poláros c -tengely-orientált hidrotérálisan növesztett ZnO egykristály (SC-ZnO); ii) ALD-vel (Atomic Layer Deposition) készült ZnO réteg zafír hordozóra leválasztott GaN epirétegen (ALD/GaN) [117]; iii) PLD (Pulsed Laser Deposition) technikával zafírra leválasztott epitaxiális vékonyréteg (PLD/sap) [118]; iv) PLD technikával (111) Si-ra növesztett ZnO vékonyréteg (PLD/Si) [119]; v) PLD-vel leválasztott ZnO egy köztes ionporlasztott Pt réteggel (100) borított zafír hordozón (PLD/Pt/zafír) [120]; vi) (100) Si felületére reaktív magnetronos porlasztással leválasztott AlO-dal ötvözött ZnO vékonyréteg (Sputt/Si) [121]. A közvetlen összehasonlíthatóság kedvéért minden minta esetében azonos körülmények között készültek a nanoszálak. Az 500 nm rácsállandóval és 120-130 nm ablakmérettel jellemezhető hatszögrácsos növesztési mintázatokat $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$ területen hoztuk létre EBL-lel (Jeol IC 848-2) egy 300 nm vastag rezisztrétegben. A növesztés 4 mM-os ZNH, HMT-ben történt. A növesztés paramétereit az F3 táblázat "Hordozó" jelű sorában is megtalálhatók.

Az egyes felületeken végzett AFM vizsgálatokat, ill. a növesztés után rögzített SEM képeket a 4.7 ábra foglalja össze. Az AFM mérések alapján az SC-ZnO, ALD/GaN, PLD/sap minták alacsony érdességűek és a varakozásnak megfelelően nem látunk szemcsehatárokat (4.7a,d,g ábra). A másik három minta (PLD/Si, PLD/Pt, sputt/Si) viszont lényegesen nagyobb érdességet mutat és polikristályos tulajdonságot sejtet (4.7j,m,p ábra). A nanoszálakról készült SEM képek igazolják, hogy a növesztés minden felület esetén sikeres volt, a nanoszálak hossza tipikusan $2\ \mu\text{m}$ körüli, viszont azok morfológiája a felület minőségétől függően erősen eltérő. Az első három mintán (SC-ZnO, ALD/GaN, PLD/sap) a nanoszálak mind a c tengely irányában (4.7b,e,h ábra), mind pedig a hordozó felső síkjában (in-plane) egységesen orientáltak (4.7c,f,i ábra). A PLD/Si és PLD/Pt magrétegeken növesztett nanoszálakon szintén megfigyelhető egy jelentős c -tengelyű orientáltság (4.7k,n ábra), viszont a hatszögek a felület síkjában már nem mutatnak rendezettséget (4.7l,o ábra). Ráadásul egyedi nanoszálak helyett helyenként kettős nanoszál növekedése is megfigyelhető. Végül a sputt/Si minta felületen a nanoszálak c -tengelyű orientáltsága erős szórást mutat és szintén nincs felülettel párhuzamos rendezettség (4.7q,r ábra). A fenti megfigyelések

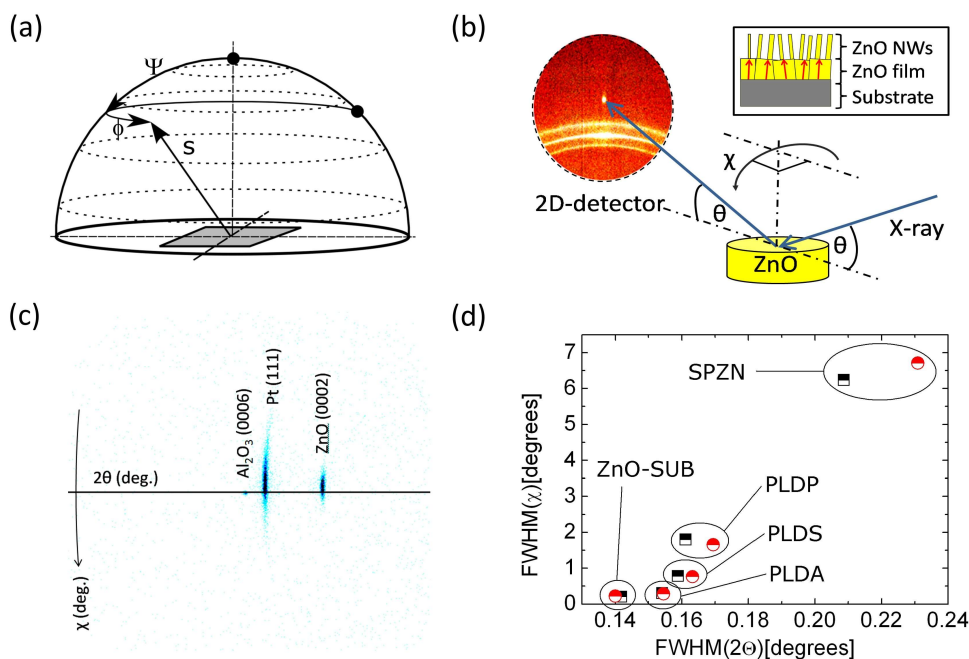


4.7. ábra. Magréteg hatása a növesztett ZnO nanoszálakra. Hat különböző minőségű magréteg felületéről készült AFM kép (felső sor), valamint az azokon növesztett nanoszálak döntött irányú (középső sor) és felülnézeti (alsó sor) SEM felvételei: ZnO egykristály (a-c); ALD ZnO/MOCVD GaN/zafír (d-f); PLD ZnO/zafír (g-i); PLD ZnO/Si(111) (j-l); PLD ZnO/ionporlasztott Pt/zafír (m-o); RF porlasztott ZnO/Si(100) (p-r). A magréteg kristályszerkezetének romlásával a növesztett nanoszálak is egyre kevésbé rendezettek. Az egyes képeken a vastag fehér marker 500 nm méretet jelöl. Az AFM képek színskáláján feltüntetett méret a teljes z-tartományt mutatja

alapján valószínűsíthető, hogy a nanoszálak orientáltságát a magrétegek kristálytani tulajdonsága határozza meg. Egykristályos és epitaxiális rétegek felületén mindhárom irányban egységesen orientált nanoszálakat kapunk, némileg eltérő geometriai homogenitással. A PLD/Si és PLD/Pt rétegek már polikristályosak, viszont a PLD technikára jellemző nagy felületi diffúzióknak köszönhetően ezek a rétegek erős egytengelyű textúrát mutatnak, így azokon a nanoszálak a felületre közel merőlegesen nőnek. A szobahőmérsékleten porlasztott ZnO réteg esetén ez a textúráltság lényegesen alacsonyabb, így a nanoszálak hosszanti tengelye is jelentős szórást mutat.

Az AFM és SEM képeket összehasonlítva szintén látszik, hogy az egy ablakból történő többszörös nanoszál-növekedés annál a két mintánál figyelhető meg (PLD/Si és sputt/Si) leginkább, ahol a legkisebb volt a kristallitok mérete (4.7l,r ábra). Néhányszor 10 nm-es kristallitméret esetén már jelentős annak a valószínűsége, hogy egy növesztési ablakra több hasonló méretű kristallit esik. A PLD/Pt rétegben ennél határozottan nagyobbaknak tűnnek a kristallitok (4.7m ábra) és ennek megfelelően alacsonyabb is a többszörös növekedések száma (4.7o ábra).

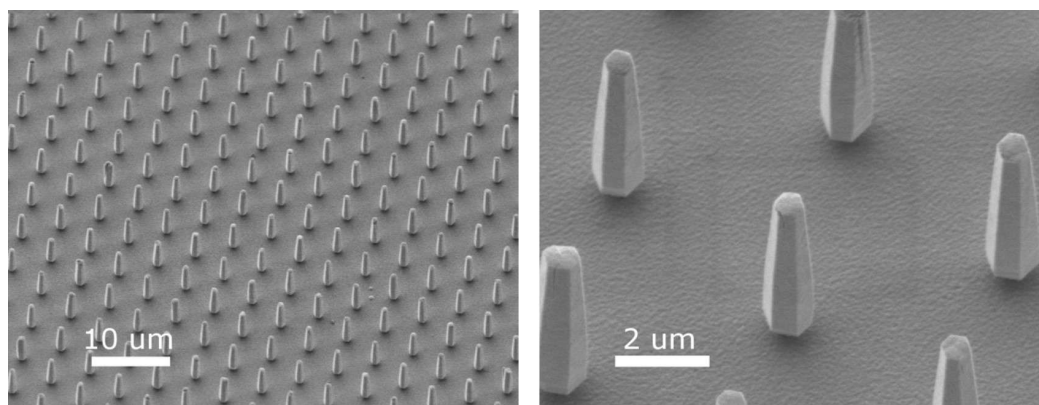
A nanoszál és a magréteg közötti kapcsolat további felderítése céljából az akkor elérhető öt mintán kvantitatív röntgendiffrakciós (XRD: X-Ray Diffraction) vizsgálatot végeztünk. A sorozat hatodik tagja, az ALD/GaN később készült. A hagyományos $2\theta - \omega$ és "rocking curve" vizsgálatokkal szemben arra voltunk kíváncsiak, hogy mi-



4.8. ábra. A $\chi - 2\theta$ profilozás sematikus összefoglalása (a és b); a PLD ZnO/Pt mintán rögzített $\chi - 2\theta$ térkép (c); valamint a magrétegeken, ill. az azokra növesztett nanoszálakon mért χ és 2θ csúcsok félértékszélességei közötti összefüggés (d)

lyen számszerű összefüggés van a magréteg textúrája és a nanoszálak orientáltsága között. Az általunk használt módszerben egy ZnO wurtzit kristályra jellemző csúcs – esetünkben a (0002) – körül rögzítünk egy $\chi - 2\theta$ profilt az XRD berendezés két-dimenziós detektora segítségével (4.8b ábra). Ily módon azokról a kristallitokról is információt szerzünk, melyek c tengelye eltér a minta felületének normálisától, azaz a reflexió csúcs χ szerinti félértékszélessége (FWHM: Full Width at Half Maximum) a réteg orientáltságát fogja jellemezni [122]. Például a PLD/Pt mintán felvett térkép a várakozásoknak megfelelően mutat egy erős Al_2O_3 , egy χ irányban erősen elkent Pt, ill. egy hasonló alakú ZnO csúcsot (4.8c ábra). Ezzel szemben a FWHM(2θ) mennyiség a c rácsállandó szórását jellemzi a vizsgált térfogatban, azaz információt szolgáltat az anyagban mutatkozó mechanikai deformációról. Érdeemes megjegyezni, hogy a vizsgált $2\theta \approx 35^\circ$ szög környezetében a ZnO tömb már lényegében kitakarja a hordozót, így a röntgensugár foltméretét a nanoszál tömb laterális mérete alá csökkentve ($50 \mu\text{m}$) lehetőségünk nyílik a nanoszálakat a vékonyrétegtől függetlenül mérni. Az öt különböző magrétegen és nanoszál tömbön mért χ és 2θ félértékszélességeket a 4.8d ábra foglalja össze. Az összetartozó párok esetén a nanoszálakon mért kisebb FWHM(2θ) érték a magréteghez képest az ismert relaxációnak tulajdonítható [123]. Szintén a várakozásainknak megfelelő, hogy a FWHM(χ) értékek folyamatosan nőnek, ahogy a kristálytani szempontból egyre kevésbé textúráltak felé haladunk. Ugyanakkor szintén megfigyelhető, hogy az összetartozó nanoszál-magréteg párok nagyon hasonló FWHM(χ) értéket mutatnak, ami egy kvantitatív bizonyíték arra vonatkozólag, hogy a nanoszálak orientáltságát a magréteg textúrája határozza meg. Továbbá azt is kimutattuk a magrétegek AFM vizsgálatával, hogy a felület érdessége nem befolyásolja a nanoszálak orientációját [116].

A fent ismertetett mintasorozatot később több alternatív magréteg/hordozó kombináció követett, pl. az InGaN/GaN kék-LED alapstruktúrára ALD technikával levá-



4.9. ábra. Az AFM-es nyomástervezéshez Al-mal erősen adalékolt vezető ZnO (AZO) felületére növesztett mikrorudak kis (a) és nagy nagyítású SEM képe (b). A rendezett, kis kitöltési tényezőjű, elektromosan vezető magrétegre növesztett mikrorúd tömb ideális szerkezet a vertikális terheléses pásztázó tűszondás elektromechanikai tesztekhez

lasztott epitaxiális ZnO vékonyréteg, melynek célja a fénykicsatolási hatásfok növelése volt [124]. A másik kiemelendő szerkezet a PiezoMat projekt keretében készített tesztminta, melynek célja a nanoszál felső felületére adott terhelés okozta töltésgeneráció kimérése volt ultraérzékeny potenciosztatikus AFM segítségével. Ehhez a ZnO tömböket a lipcsei partner (ULEI) által 3"-es zafír szeletre PLD technikával leválasztott, Al-mal erősen adalékolt epitaxiális ZnO réteg (AZO: Aluminum doped Zinc Oxide) felületre hoztuk létre. Hogy az AFM tű pozicionálását megkönnyítsük, a megszokottnál nagyobb átmérőjű (500 nm) és egymástól távolabb ($5 \mu\text{m}$) elhelyezett ZnO mikrorudakat növesztettünk a szokásos SA-WCG technikával (F3 táblázat AZO-MR sora). A SEM vizsgálatok igazolták, hogy a hozzávetőleg $5 \mu\text{m}$ hosszú mikrorudak a várákozásnak megfelelően egykristályosak, hatszög keresztmetszetűek és kiváló geometriai homogenitást mutatnak, azaz egy ideális mintát sikerült készíteni az elvégzendő elektromechanikai vizsgálatához (4.9. ábra). A vizsgálat eredményeit az 5.3. alfejezetben részletezem.

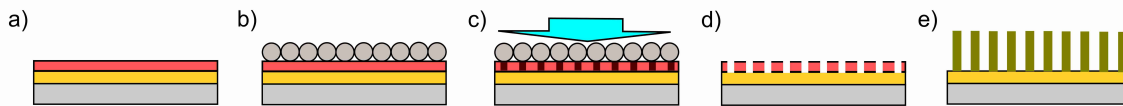
A bemutatott eredmények alapján kijelenthető, hogy a nanoszálak orientációját a ZnO magréteg határozza meg. Az is kiderült, hogy az SA-WCG módszerrel lehetőség van összetett rétegstruktúrák, pl. kék LED chipek felületére is alkalmazni a módszert, aminek nagy jelentősége lehet a mérnöki alkalmazások szempontjából.

4.3. Alternatív mintázási módszerek

A másik fontos lépés, mellyel racionalizálható a ZnO nanorudak előállítás technológiája, az EBL technika kiváltása olcsóbb és nagy területen alkalmazható módszerekkel. Az évek során erre több eljárást is kidolgoztunk: fotolitográfia, AFM litográfia, nanogömb litográfia, nanogömb fotolitográfia (NSPL: NanoSphere PhotoLithography) és nanoimprint litográfia (NIL: NanoImprint Lithography). Jelen alfejezetben két utóbbit foglalom össze, a többit a [125] konferenciakiadványban ismertetjük.

4.3.1. Nanogömb fotolitográfia

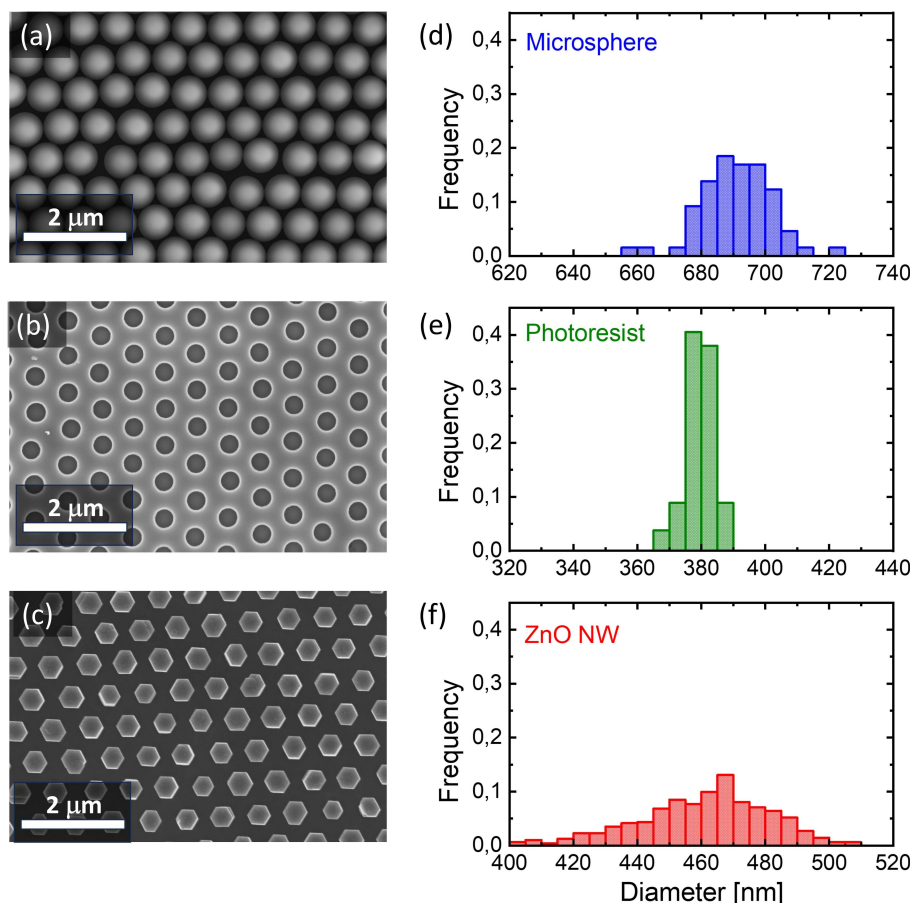
A köztes fotorezisztréteget nem tartalmazó nanogömb litográfias maszkolás nagyon érdekes eredményt hozott. A Langmuir-Blodgett (LB) technikával [126] felvitt SiO_2



4.10. ábra. A nanögömb fotolitográfias ZnO nanorúd növesztésének lépései: vékony fotoérzékeny lakkreteg felpörgetése (a); polisztirol nanorészecskés film felvitele Langmuir-Blodgett technikával (b); UV expozíció (c); mintázat előhívása (d); ZnO nanorudak nedveskémiai növesztése (e)

nanögömbök közül a várt oszlopos szerkezet helyett rendkívül nagy oldalarányú hajlékony ZnO nanoszálakat kaptam. A kísérleteket később kollégám, Nguyen Quoc Khánh folytatta, aki a nanoszálak rendkívül nagy oldalarányát a SiO_2 kolloid részecskék beoldódásával magyarázta [127]. Hasonló nanorészecskés (SiO_2 és polisztirol) filmet használtunk a nanögömb fotolitográfiához is, csak ebben az esetben egy fotoreziszt felületére visszük fel azokat, majd a mintázatot a fotolitográfiában használatos módszerrel, azaz UV megvilágítással és előhívással hozzuk létre. Az eljárás első lépéseként a hordozó felületére egy 200 nm vastagságú pozitív fotoérzékeny reziszt-lakkot (Shipley 1805) pörgetünk (4.10a ábra). Az LB módszer során víz felületére csöppentett kolloid részecskéket először egy csúszó gát segítségével monorészecskés bevonattá nyomjuk össze, majd a vízbe lógatott hordozót lassan kihúzzuk, átképezve ezzel a vízfelületi filmet a szubsztrátum fotorezisztrel bevont felületére (4.10b ábra). Ezt követte az UV fényel történő kontrollált dózisos besugárzás ($t=0,4$ s és $PD=20$ mW/cm^2), melyhez a laborunkban elérhető maszkillesztő berendezés higanygőzlámpájának h -vonalát ($\lambda=405$ nm) használtuk (4.10c ábra). Szemben a kontaktus litográfiával, itt nem volt szükség hagyományos Cr réteggel bevont maszkra; a polisztirol részecskék, mint egyedi gömblencsék fókuszálják a fényt az alattuk elhelyezkedő fotoérzékeny rétegbe. Az exponált területeket hagyományos lakkelőhívóval oldottuk ki (4.10d ábra), majd a nanögömböket 1:20-as HF oldattal távolítottuk el. A mintakészítést a SA-WCG növesztési módszerrel fejeztük be (4.10e ábra), az F3 táblázatban ismertetett körülmények mellett (mintanév: NSPL). Azért alkalmaztunk a korábbiaknál töményebb növesztő oldatot ($c_{ZNH}=c_{HMT}=c_B=10$ mM), mert a viszonylag nagy rácsállandó miatt nem állt fenn a kristályösszenövés esélye, mint a korábban említett Epi-HC-Zn-cc jelzésű minta esetén (4.4e ábra).

A kísérletsorozatot Zn-poláros (0001) ZnO egykristállyal végeztük el különböző névleges átmérőjű (180, 350, 430, 500, 700 nm) polisztirol kolloid (MicroParticle) felhasználásával. Arra voltunk kíváncsiak, hogy melyik az a legkisebb részecskeátmérő, amellyel a litográfiai módszer már működőképes. Röviden összefoglalva az [128] és [124] közleményekben részletezett eredményeket, az LB technikával felvitt, szoros pakolású hatszögácsos nanorészecskés monoréteg (4.11a ábra) felhasználásával rendkívül jó minőségű mintázat hozható létre a felpörgetett fotorezisztrétegben, amennyiben a polisztirol részecskék kellően nagy méretűek a megvilágító UV fény hullámhosszához képest. 691 ± 11 nm-es részecskeátmérő és 405 nm-es besugárzási hullámhossz esetén a kinyíló ablakok rendkívül kis átmérőeloszlást mutattak (379 ± 5 nm; 4.11e ábra). A nanögömbös fókuszáló hatást, ill. annak diffrakciós korlátját sikerült mind kísérletileg, mind véges differenciák módszerével kimutatni. Ezek alapján a megfelelő előhívás feltétele, hogy 200 nm vastag fotoreziszt és 405 nm-es besugárzó hullámhossz esetén a részecskeátmérőnek legalább 500 nm-nek kell lennie. Bár a nukleációs mintázatból növesztett kristályok hatszög keresztmetszete a nukleációs magok átmérőjénél valamivel



4.11. ábra. Nanogömb fotolitográfiával támogatott terület szelektív nedveskémiai növesztés. Az LB technikával felvitt nanogömb monorétegről (a), az előhívott fotoreziszt-ről (b), ill. a növesztett ZnO kristályokról (c) készült SEM felvételek; ill. a jobb oldali oszlopban az egyes képekből számolt átmérőeloszlás-histogramok (d-f)

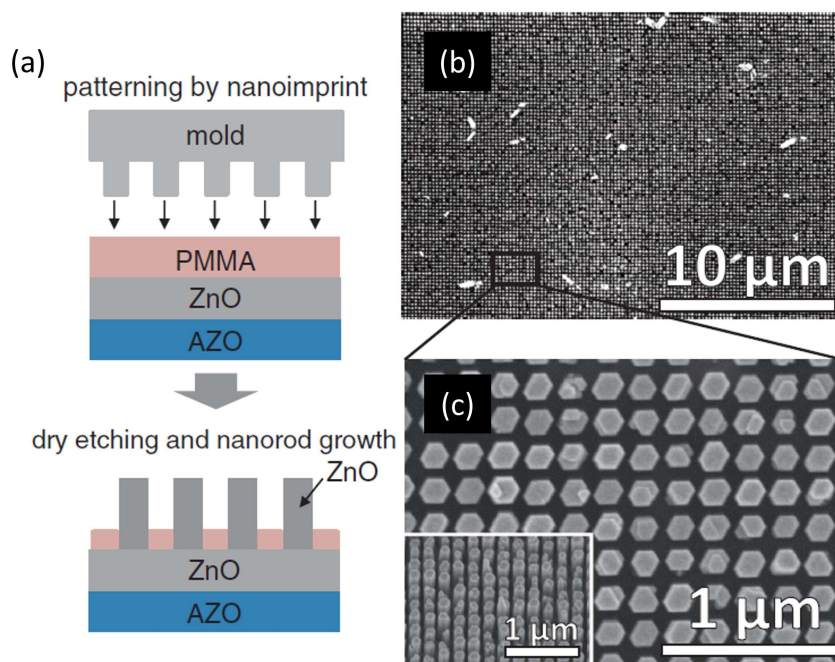
nagyobb szórást mutatott ($d_w = 460 \pm 22$ nm), a növesztett szerkezet így is homogénnek tekinthető (4.11c,f ábra). Szemben az EBL technikával, itt a kristályok hatszög oldalai természetesen nem igazodnak a hatszögrács kitüntetett irányaihoz, mivel az LB technikával felvitt réteg polikristályos kétdimenziós rácsnak tekinthető, melyben a rendezett "kristallitok" mérete tipikusan néhányszor tíz mikrométer nagyságrendű.

Bár a bemutatott példa egykristály hordozóra vonatkozik, természetesen a technika más ZnO felületre is alkalmazható. Amennyiben csökkenteni szeretnénk a nanoszálak közötti távolságot, ill. azok átmérőjét, hasonló nehézségekkel kell szembenézni, mint a hagyományos fotolitográfia felbontási határának javítása során. A megvilágító hullámhossz praktikus mély UV (DUV: Deep UV) tartományig csökkenthető ($\lambda = 193$ nm) ArF lézer alkalmazásával, amennyiben sikerül ebben a tartományban még megfelelően kis abszorpcióval rendelkező nanorészecskét találni. Tovább csökkentve a hullámhosszt az ún. vákuumultraibolya-tartományba már nem csak a legtöbb dielektrikum, hanem először az oxigén, majd a nitrogén is elnyeli a megvilágító besugárzást, így egyre költségesebb a technika alkalmazása. Erre jelenthet megoldást az ún. nanoimprint litográfia, melynek segítségével nagy felületen, diffrakciós korlát nélkül hozhatunk létre egészen finom –akár 10 nm alatti– mintázatokat [129].

4.3.2. Nanoimprint litográfia

Nanoimprint litográfiának azt a technikát nevezzük, melynek során egy felületi struktúrával rendelkező dombornyomott maszkot (stamp) a minta felületére felvitt puha polimerbe nyomunk. Amennyiben ezt a maszkot sikerül valamilyen nagyfelbontású technikával elkészíteni (pl. EBL-lel és egy azt követő marási lépéssel), a nanoimprint technika egy nagy felületre alkalmazható, magas kihozatalú, gazdaságos módszerré válhat. Sőt, a NIL technika a fóliagyártásban szokásos tekerces (roll-to-roll) technológiára is alkalmazható [130].

Célunk tehát egy gazdaságosan alkalmazható eljárás demonstrálása volt, mely ígéretes lehet olyan jövőbeni aktív fotonikai eszközök számára, mint a nagy hatásfokú UV nano-LED vagy exciton alapú nanolézer. Ezekhez az igényekhez igazodva a zafír hordozót átlátszó vezető oxiddal (TCO: Transparent Conductive Oxide) vontuk be. A leggyakrabban alkalmazott TCO réteg az indium-ón-oxid (ITO: Indium-Tin Oxide), azonban ez sem zafír hordozóra, sem olyan köztes puffer rétegre nem növeszthető epitaxiálisan, mely alkalmassá tenné geometriailag homogén és orientált ZnO nanoszálak növesztésére. Ehelyett egy másik, kevésbé elterjedt TCO anyagot, a már korábban bemutatott AZO-t használtuk, melyet PLD technika segítségével sikerült epitaxiálisan leválasztani zafír hordozóra. A kristályminőség javítása érdekében a 200 nm AZO réteg alá és felé egy-egy adalékolatlan ZnO film került. A PLD leválasztásokat egy 100 nm vastag PMMA felvitele követte, amibe később a formát nyomtuk (4.12a ábra). A nyomóforma mintázata 1 cm×1 cm területen kialakított 100 nm élhosszúságú kockákból állt, amelyek egy $\Lambda = 200$ nm állandóval jellemezhető négyzetrácsban, egymástól 100-100 nm-re helyezkednek el. A nyomóforma sajtolása 120°C-on, 10 MPa nyomás mellett 2 percig tartott. A négyzet alakú nukleációs ablakokból a PMMA maradványt oxigénplazmával távolítottuk el. A technológia a nedveskémiai növesztéssel fejlődött be, melynek paramétereit az F3 táblázat részletezi (mintanev: NIL).



4.12. ábra. Nanoimprint litográfia főbb lépései: a nyomóforma préselése és növesztés (a); valamint az elkészült nanorúd tömb kis (b) és nagy nagyítású felülnézeti (c), ill. döntött állású (c beillesztett ábra) SEM képe

A növesztett nanorudak viszonylag jó geometriai homogenitást és a várakozásnak megfelelően egységes orientáltságot mutattak minden irányban (4.12b,c ábra) A nagy felületi sűrűségben ($n_{NW} = 25 \mu\text{m}^{-2}$) álló nanoszálak hossza 600 nm, míg átmérőjük 130 nm, azaz némileg több, mint a nyomóforma oszlopainak névleges élhosszúsága. Ez valószínűleg az oxigénplazma lépésnek tudható be, mely nem csak a nukleációs ablakokból távolította el a visszamaradt PMMA, hanem azzal egyidejűleg az oldalfalak marásával tágította is azokat. Szintén megfelel a várakozásnak, hogy az eredetileg négyzetes ablakokból kinőve a ZnO nanorudak az energetikailag kedvezőbb hatszöges keresztmetszetűvé alakultak át.

Összefoglalva, egy olyan NIL-val támogatott technológiát sikerült demonstrálni, mellyel az EBL-t alkalmazó SA-WCG technikát megközelítő felületi nanoszálsűrűséget sikerült létrehozni. Viszont szemben az EBL-lel, ez a módszer nagyobb felületek gazdaságos megmunkálására is alkalmas. A technikát $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ méretben mutattuk be, de nincs akadálya később nagyobb méretű nyomóformának vagy léptetett üzemmódú működésnek. A módszer további részletei a [131] tanulmányban olvashatók.

5. fejezet

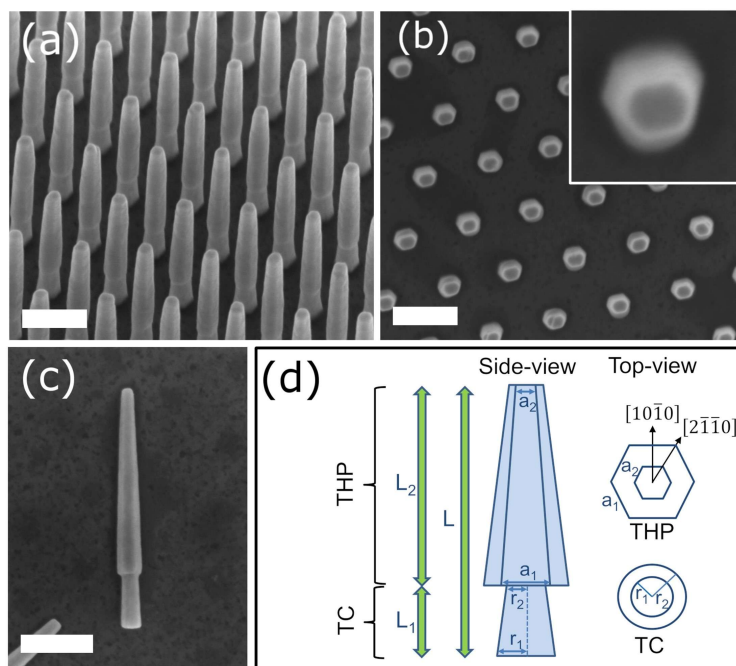
Nanoszálak vizsgálata

A NEMS érzékelők tervezéséhez szükségünk van meghatározni az aktuátor, azaz esetünkben a vertikális ZnO nanoszál alapvető mechanikai, elektromos és csatolt elektromechanikai tulajdonságait. Ebben a fejezetben bemutatom, hogy milyen új módszereket dolgoztunk ki a nanoszálak rugalmassági együtthatójának meghatározására, szabad töltéshordozók koncentrációeloszlásának feltérképezésére; milyen spektroszkópiai technikát alkalmaztunk a képlékenységi határ, a törési deformáció, ill. a deformációs potenciál meghatározására; valamint bemutatom az elektromos mérésekkel összekapcsolt pásztázó tűszondás vizsgálatokat is. Ezek közül a SEM mikromanipulátoros és laterális-erő-mikroszkópiás nanomechanikai tesztek (5.1. alfejezet) a kutatócsoportommal, a SEM-ben végzett katódlumineszcencia méréseket (5.2. alfejezet) a japán partnerekkel (NIMS) közösen végeztük, míg a pásztázó tűszondás mikroszkóppal nyert elektromechanikai eredmények (5.3. alfejezet) a német projektpartner (Fraunhofer IAF) laborjában születtek.

5.1. Mechanikai minősítés

A nanoszálak legfontosabb mechanikai tulajdonságait, pl. a Young-modulust és szakítószilárdságot (σ_{UTS}), a szakirodalomban számos kísérleti technikával próbálták már meghatározni [132]. A kapott értékek azonban a fémes, ionos és félvezető anyagokra egyaránt erősen szórnak [123]. ZnO esetében például nincs konszenzus arra vonatkozólag, hogy a méreteffektusnak mi a pontos oka és milyen átmérő felett lehet az anyagot a tömbi paraméterekkel jellemezni [132]. A vizsgálati módszerek döntő többsége valamilyen elektronsugaras (SEM vagy TEM) vagy pásztázó tűszondás (SPM) környezetben történik. Előbbi esetben hagyatkozhatunk kizárólag a geometriai paraméterekre (pl. elhajlás) és abból számítjuk a relatív megnyúlást, majd a tömbi Young-modulus érvényességét feltételezve meghatározhatjuk a mechanikai feszültséget. Ennél közvetlenebb módszer, ha a statikus nyújtási vagy hajlítási tesztet egy terhelő erőre kalibrált szondával végezzük. A Young-modulus meghatározásának egy másik bevett módja, hogy a megfelelően hajlékony nanoszálakat egy közeli hegyes tűre kapcsolt AC jellel gerjesztjük [133].

Az irodalomban közölt technikák jelentős részében egyedileg elmozdított nanoszálakat lokálisan leválasztott fémmel (EBAD/IBAD: elektron-/ionsugárral támogatott leválasztás) rögzítenek a tesztpadra. Kiderült azonban, hogy ez a befogási módszer nem tekinthető eléggé merevnek, így az összes így kapott eredmény hitelessége megkérdőjelezhető [134, 135]. Erre jelenthet megoldást, ha a mérőlegesen növesztett nanoszá-



5.1. ábra. A hajlítási kísérlethez használt hordozón hagyott (as-grown) nanoszál tömb döntött helyzetű (a) és felülnézeti (b) SEM képe (méretskála: 500 nm); kitört nanoszál oldalnézetből (c); ill. a kiértékeléshez alkalmazott kétszegmensű modell a jellemző geometriai paraméterek és kristálytani irányok feltüntetésével (d)

lakat eltávolítás nélkül, eredeti állapotukban vizsgáljuk, ezzel biztosítva egy merevnek tekinthető egyoldali befogást.

Az általunk demonstrált nanomechanikai vizsgálatokban közös, hogy mindkét esetben alsó befogású "as-grown" nanoszálakon végeztük a hajlítást egy előzőleg kalibrált AFM tű segítségével. Az első bemutatandó módszer során egy SEM mikro-manipulátorra szerelt, előzőleg kalibrált rugóállandójú AFM szondával hajlítottuk a ZnO nanoszálakat (5.1.1 alpont), míg a második esetben a mérést levegőn, egy AFM műszerrel végeztük, a laterális erő folyamatos monitorozása mellett (5.1.2 alpont). Az irodalomban közölt módszerekkel ellentétben mi a számításoknál nem a nanoszál tömbre vonatkoztatott átlagos, hanem az adott kristályra jellemző egyedi geometriai paramétereket használtuk és figyelembe vettük a nanoszálak keresztmetszeti alakját, a hossztengetly menti vastagság inhomogenitását, ill. a hajlítás irányát a nanoszál kristálytani orientációjához képest. Mint az az 5.1a,b ábrákon látható, az egykristályra való növesztésnek köszönhetően a nanoszálak mind a c , mind a laterális irányokban egységesen orientáltak, azaz egy ideális struktúrát biztosítanak a kontrollált hajlítási kísérlethez. Érdekes azonban megjegyezni, hogy abban az időben a mintákat egy régebbi típusú (JEOL IC 848-2 EBL), alacsonyabb gyorsítófeszültséggel jellemzett, kisebb felbontású rendszerrel mintáztuk $\Lambda = 500$ nm rácsállandó mellett (F3 táblázat, SEM-MM sor). Ennek eredményeképpen a PMMA ablak keresztmetszete felfelé szűkülő, mely jól látszik a ZnO nanoszálak alsó részének (nyél) alakján. A PMMA feletti szakaszon pedig megfigyelhető a felfelé szűkülő, hatszög alap hasáb geometria, melyről az 5.2.1 alpontban még részletesebben lesz szó. A keresztmetszet hossztengetly menti változását figyelembe vevő modellre azért van szükség, mert az átmérő meghatározásának bizonytalansága hatványozott mértékű hibát okozhat a mechanikai anyagparaméterek meghatározásában. Véleményem szerint ez a legfőbb forrása a

paraméterek irodalomban közölt jelentős szórásának és nem a sokat hivatkozott méreteffektus. Mivel mindkét módszer esetén ugyanazt a geometriai modellt alkalmaztuk a kiértékeléshez, érdemes az elméleti tárgyalással kezdeni a módszer ismertetését. Bár ennek leírása két közleményben is megtalálható [136, 137], sikerült azóta a levezetés utolsó lépésére is analitikus formulát találni.

A lineáris-elasztikus struktúrák lehajlásának vizsgálatára több elméleti modell is szolgál. Ezek közül az egyik legcélravezetőbb a Castigliano-tétel alkalmazása, melynek segítségével az alul befogott prizmatikus test h magasságában támadó, adott irányú F_i erő hatására a hatásvonal irányába jelentkező u_i elhajlás a rendszerben tárolt U deformációs energia erő szerinti parciális deriváltjaként határozható meg:

$$u_i = \frac{\partial U}{\partial F_i} \quad (5.1)$$

Esetünkben a nanoszálban tárolt teljes deformációs energia a hajlítási és a nyírási energiasűrűségek hosszmenti integrálásával határozható meg.

$$U = \int_0^h \frac{M^2}{2E_{BM}I} dz \quad (5.2)$$

ahol M a hajlítónyomatéki függvény, I a nanoszál másodrendű nyomatéka, mely r sugarú kör és a oldalú hatszög keresztmetszet esetén rendre az

$$I_{cir} = \frac{\pi}{4} r^4 \quad \text{és} \quad I_{hex} = \frac{5\sqrt{3}}{16} a^4 \quad (5.3)$$

képletekkel számítható. Látható, hogy a tárolt deformációs energia az átmérő negyedik hatványával fordítottan arányos, tehát a nanoszál r vagy a hossz menti inhomogenitása valóban nagy hibát okozhat a becslésben.

A Castigliano-módszer egyik fő előnye, hogy egyszerűen alkalmazható olyan objektumokra, melyek alakja és átmérője a hossz tengely mentén folyamatosan változik. Az általunk vizsgált nanoszál jól közelíthető egy két szakaszból álló testtel, mely a PMMA ablakban nőtt, h_1 magasságú csonkolt kúp alakú alsó részből (TC: Truncated Cone) és egy $h_2 = h - h_1$ magasságú hatszöges csonka gúlával (THP: Truncated Hexagonal Prism) közelített felső szegmensből áll (5.1c,d ábra), így a $z = 0 - h$ tartományra

$$\begin{aligned} I_z &= I_{cir}(z)H(h_1 - z) + I_{hex}(z)H(z - h_1) = \\ &= \frac{\pi}{4} \left(r_1 - \frac{r_1 - r_2}{h_1} z \right)^4 H(h_1 - z) + \frac{5\sqrt{3}}{16} \left(r_1 - \frac{a_2 - a_1}{h_2} z \right)^4 H(z - h_1), \end{aligned} \quad (5.4)$$

ahol $H(z)$ a Heaviside-féle egységugrásfüggvény, r_1/r_2 a TC, míg a_1/a_2 a THP szegmens alján/tetején mérhető surár, ill. oldalhossz. A deformációs energiára (5.2. egyenlet) alkalmazva Castigliano 2. tételét (5.1. egyenlet) u elmozdulásra adódik:

$$u = \frac{\partial}{\partial F} \int_0^h \frac{M^2}{2E_{BM}I(z)} dz = \int_0^h \frac{M}{E_{BM}I(z)} \frac{\partial M}{\partial F} dz = \frac{F}{E_{BM}} \int_0^h \frac{(h-z)^2}{I(z)} dz. \quad (5.5)$$

Az 5.4 egyenletet behelyettesítve az integrálás két tagra bomlik:

$$u = \frac{F}{E_{BM}} \left[\int_0^{h_1} \frac{(h-z)^2}{I_{cir}(z)} dz + \int_{h_1}^h \frac{(h-z)^2}{I_{hex}(z)} dz \right]. \quad (5.6)$$

A határozott integrálást elvégezve a keresett hajlítási modulus:

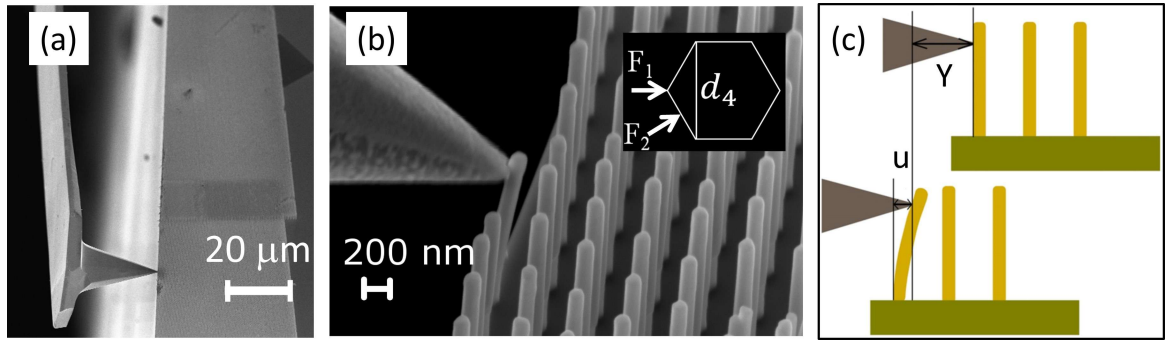
$$E_{BM} = \frac{F}{u} \left[\frac{4}{\pi} \frac{h_1(r_1^2 h_2^2 + r_1 r_2 h h_2 + r_2^2 h^2)}{3r_1^3 r_2^3} + \frac{16}{5\sqrt{3}} \frac{h_2^3}{3a_1^3 a_2} \right]. \quad (5.7)$$

A kapott képletből látható, hogy amennyiben pl. SEM képek alapján meghatározzuk a kétszegmensű modell jellemző geometriai paramétereit, valamint mérni tudjuk a terhelő erőt és az adott pont elmozdulását, akkor a hajlítási modulus, ill. hajlítási szilárdság pontosan meghatározható. Erre két új módszert is kidolgoztunk, melyeket az alábbiakban részletezek.

5.1.1. Hajlítás SEM mikromanipulátorral

Ebben a kísérletben a merőleges ZnO nanoszálát egy ismert rugóállandójú AFM tű segítségével hajlítjuk oly módon, hogy a nanoszál hossz tengelye (z), az AFM laprugó hossz tengelye (x), ill. az AFM hegyének kúptengelye (y) páronként egymásra merőlegesek. Hogy az AFM laprugó ne érintkezzen a minta felületével, a merőleges nanoszálakat tartalmazó mintát előzőleg úgy törtük, hogy a repedés a nanoszál tömb területén haladjon át (5.2a ábra). Első lépésben az AFM tű hegyét adott h magasságban hozzáértettük a nanoszálhoz és erről SEM képet rögzítettünk (5.2b ábra). Hogy elkerüljük az AFM hegy lecsúszását a nanoszálról, annak hegyébe fókuszált ionsugár segítségével egy kis sugarú bemetszést végeztünk. Ezután a SEM asztal léptetőmotorjának mozgatásával a nanoszálát fokozatosan az AFM tűnek nyomtuk a laprugó normálisának irányában. Ennek hatására a tű pozíciója Y értékkel tolódott, míg a nanoszál a támadáspontban u mértékben hajlott el. Az így létrejövő statikus hajlítás során a két egymásnak feszülő rugó – az AFM tű, ill. a hajlékony nanoszál – egyensúlyban van ($k_{AFM}Y = k_{NW}u \equiv F$) (5.2c ábra). Tehát a kalibrált AFM tű elhajlásából meg tudjuk határozni a nanoszál terhelő erőt, az erőből és a nanoszál elhajlásából az 5.7 egyenlet felhasználásával pedig kiszámolható a hajlítási modulus (E_{BM}). Érdeemes hangsúlyozni, hogy a vizsgálat során nem a nanoszál hegyének, hanem az erő támadáspontjának elmozdulását rögzítettük $z = h$ magasságban. Az e fölötti rész feszültségtől mentesnek tekinthető, és ennek megfelelően a kétszegmensű ($h = h_1 + h_2$) mechanikai modellben sem vettük figyelembe. A kísérlethez készített nanoszál tömb geometriai paramétereit és növesztési körülményeit az F3 táblázat (mintanev: SEM-MM) ismerteti.

Az első lépés a megfelelő AFM tű kiválasztása, ill. rugóállandójának kalibrálása volt. Esetünkben érdemes volt egy viszonylag puha, kontaktus tűt választani, mert így a nanoszálhajlítás kontrolláltabban, jelentős laprugó-elhajlás mellett volt megvalósítható. A kalibráláshoz az AFM berendezést érdemes használni. A szakirodalomban számos technika ismert, melyek közül a legelterjedtebbek a geometriai [138], a Cleveland [139], a Sader [140], ill. a termikus zaj [141] módszer. A két utolsó módszer abban az időben még szoftveresen nem volt elérhető számunkra. A tisztán geometriai módszer nagy hátránya, hogy bár a laprugó hossza és szélessége mikroszkópiai módszerek segítségével pontosan meghatározható, annak vastagsága jelentős inhomogenitást mutat a laprugó területén. Ezért célszerű választásnak tűnt a Cleveland-módszert követve a laprugó vastagságát kihagyni a számításból és helyette az alaprezonanciáját meghatározni egy frekvencia-pásztázás segítségével. A rezonanciafrekvenciából (f_0), a laprugó hosszából (L_{AFM}) és szélességéből (w), valamint a Si Young-modulusából (E_{Si}) és tömegsűrűségéből (ρ_{Si}) a rugóállandó a következő képlettel határozható meg:



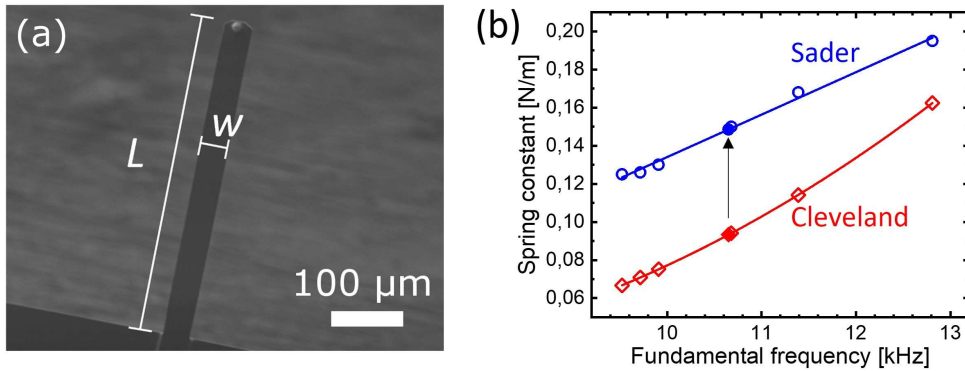
5.2. ábra. Nanoszálak hajlítása pásztázó elektronmikroszkópban kalibrált AFM tű segítségével. A hordozót a nanoszál tömbön keresztül repesztettük, hogy merőleges hozzáférést biztosítsunk az AFM tű számára (a). Az in-situ hajlításakor rögzített SEM felvétel (b), valamint a hajlításos módszer sematikus rajza a tű elmozdulásának (Y) és a nanoszál elhajlásának (u) feltüntetésével (c)

$$k_{AFM} \approx \frac{2\pi^3 w (f_0 L_{AFM} \sqrt{\rho_{Si}})^3}{\sqrt{E_{Si}}} \quad (5.8)$$

Az AFM tű (Mikro-Masch CSC17) rugóállandója $k_{AFM} = 0,0934$ N/m-nek adódott. Az ebből számolt hajlítási erők és modulus-értékek jelentek meg a [137], ill. [136] tanulmányokban. Az azóta gyűjtött eredmények fényében felerősödött azonban a gyanú, hogy a rugóállandót ezekben a munkákban jelentősen alábecsültük. Mivel a hajlítási kísérlet a dolgozat írásakor már nem volt megismételhető, ill. az eredeti, mikromanipulátor nyelére forrasztott szonda sem volt már elérhető, megvizsgáltam az azonos dobozban kapott –így vélhetőleg azonos Si szeletről származó– öt további AFM szondát. Tapasztalataink szerint az azonos sorozatban kapott tűk a megadott névleges paramétertartománynál jelentősen kisebb szórást mutatnak, tehát az így megszerzett információ jól alkalmazható az eredeti hajlítási kísérletben alkalmazott szondára.

A Cleveland-módszer alapvetően két hibalehetőséget foglal magában: a laterális geometria pontatlan meghatározása vagy az anyagparaméterek helytelen becslése. Az első okot a tűk (5.3a ábra) újramérésével sikerült kizárni ($L_{AFM} = 450 \mu\text{m}$, $w = 41 \mu\text{m}$). Sokkal valószínűbb, hogy a jelentős eltérés a felhasznált anyagállandók –pl. a rugó effektív Young-modulusa és a tömegsűrűsége– pontatlanságának köszönhető. Ilyet eredményezhet pl. a tű hátsó felületét borító reflexiós bevonat (esetünkben Cr/Au), ami ezeknél a vékony szondáknál ($t = 2 \mu\text{m}$) már jelentős eltérést okozhat pl. a lényegesen nagyobb sűrűség miatt ($\rho_{Au} \gg \rho_{Si}$). Mivel az eredeti hajlítás elvégzése óta a továbbfejlesztett AFM szoftverben már a Sader-módszer is elérhető volt, ezt a módszert az említett további öt szondára is elvégeztem. A Sader-módszer legnagyobb előnye, hogy a tűre vonatkozólag semmilyen anyagparamétert nem igényel a számoláshoz, csak a síkban képzett geometria és a közeg (esetünkben levegő) ismerete szükséges. Ráadásul nincs szükség az AFM berendezés optikai kalibrálására sem, azaz a pozícióérzékeny detektor jelek és a z mintamagasság közötti összefüggés meghatározására. Elegendő csupán a szonda termikus fluktuációját mérni a pozícióérzékeny detektor normális jelét rögzíteni és Fourier-transzformációval a sajátfrekvenciát (f_f), ill. jósági tényezőjét (Q) meghatározni [140] az adott közegben:

$$k_{AFM} = 0,1906 \rho_{air} w^2 L Q \Gamma_i(f) (2\pi f_f)^2 \quad (5.9)$$



5.3. ábra. A SEM mikromanipulátoros hajlítási kísérletben használt Mikro-Masch kontaktus AFM szonda kalibrációjának korrekciója. A tű alulnézeti SEM képe (a); azonos dobozból származó tűk rugóállandója Cleveland- (piros üres rombuszok), ill. Sader-módszerrel (kék üres körök) meghatározva a saját- ill. rezonanciafrekvencia függvényében (b). A hajlításhoz használt szonda Cleveland-méréssel meghatározott rugóállandója (piros teli rombusz) jelentős eltérést mutat a többi tű Sader-módszerrel számolt értékéhez képest, így érdemes azt az utóbbi módszer interpolációjával korrigálni (kék teli kör)

ahol ρ_{air} a levegő sűrűsége, Γ_i pedig a Reynolds-számtól függő hidrodinamikai függvény képzetes része.

Az első tapasztalat az volt, hogy a Cleveland-módszerben használt rezonanciafrekvencia jó közelítéssel azonos a Sader-módszer során mért termikus zajból adódó sajátfrekvenciával (5.3b ábra). A második tanulság, hogy a Sader-módszerrel kapott rugóállandó valóban lényegesen nagyobb, mint az 5.8 képlettel számolt, így a további elemzéshez azt a hipotetikus Sader-féle rugóállandót fogom használni, amit a meglévő tűk rugóállandójának lineáris interpolálásával kapunk (teli kör az 5.3b ábrán; $k_{AFM}^* = 0,149$ N/m). Érdeemes hangsúlyozni, hogy általános esetben a két módszerrel számolt k állandók közötti eltérés csupán néhány százalék [140]. Itt a különbség vélhetőleg azért sokkal jelentősebb, mert nem ismerjük a rezgőnyelv effektív anyagparamétereit (ρ_{eff} és E_{eff}).

A mikromanipulátoros hajlítási kísérlet során hat nanoszálak teszteltünk három, kettő vagy egy hajlítási ciklusban, melynek során a tű $Y = 416 - 894$ nm-t mozdult el, azaz a terhelő erők az $F = 64 - 132$ nN tartományba estek. Minden esetben meggyőződünk róla, hogy a tű az elengedés után visszatér az eredeti pozíciójába, tehát a mikromanipulátor nem mozdult el. Hasonlóképpen a nanoszálnál sem tapasztaltunk maradandó deformációt a hajlítás során, ezért feltételezhetjük, hogy végig az elasztikus hajlítás tartományában maradt. (Ennek részletesebb vizsgálatát az 5.2.2. alfejezetben tárgyalom.) A kísérletek után az egyes nanoszálakról az AFM tű felől, azaz a ZnO nanoszál $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ kristálytani irányából SEM képet készítettünk, hogy a geometriát pontosan rögzítsük. A vizsgált nanoszálak geometriai adatait, az egyes ciklusokban alkalmazott terhelő erőket, ill. a rögzített nanoszál-elhajlásokat az 5.1 táblázat foglalja össze. Az analitikus számolás helyességét végelem-módszeren (FEM: Finite Element Method) alapuló szimulációval (COMSOL Multiphysics) is összehasonlítottuk. Az egyes nanoszál geometriák bevitele és a háló létrehozása után a támadáspontban mérhető maximális elhajlást számoltattuk, miközben a Young-modulust 10 és 120 GPa között, 5 GPa lépésközzel változtatta a szoftver. Az adott

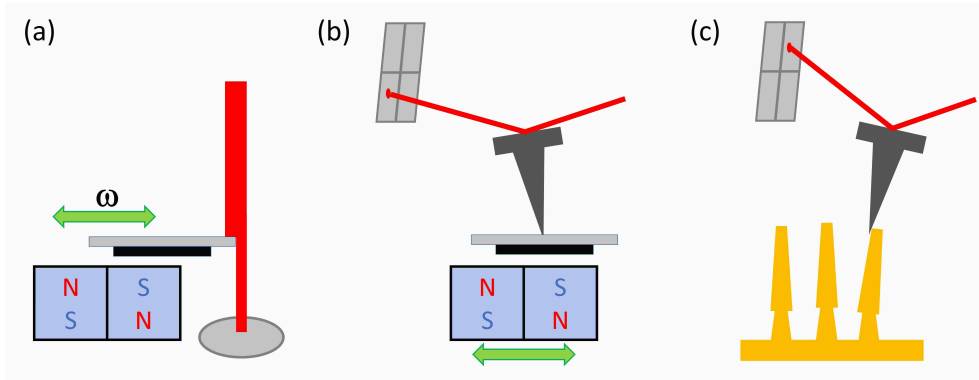
5.1. táblázat. A SEM mikromanipulátoros hajlítási kísérlet paramétereit és eredményeit: a nanoszálak sorszámát (NW), a csonkolt kúp alakú nyél alsó és felső körlapjának sugarait (r_1 és r_2), magasságát (h_1), a felső csonkolt hasáb alsó és felső hatszögének oldalhosszát (a_1 és a_2), annak magasságát (h_2), a rugóállandóból és túelmozdulásból számolt terhelő erőt (F), az erőt támadáspontjában tapasztalt elmozdulást (u), az analitikusan, ill. FEM módszerrel meghatározott hajlítási modulus-értékek (E_{BM}^{Cas} és E_{BM}^{FEM}), alattuk az egyes értékek meghatározási pontosságával

NW	r_1 [nm] ± 3	r_2 [nm] ± 3	h_1 [nm] ± 10	a_1 [nm] ± 3	a_2 [nm] ± 3	h_2 [nm] ± 30	F [nN] ± 5	u [nm] ± 3	E_{BM}^{Cas} [GPa]	E_{BM}^{FEM} [GPa]
1	77	61	376	94	77	982	97	58	65 ± 6	66
	77	61	376	94	74	1087	81	74	53 ± 5	53
	77	61	376	94	72	1155	80	75	59 ± 6	60
2	78	68	336	89	79	1028	132	86	52 ± 4	52
	78	68	336	89	77	1094	124	69	71 ± 6	71
	78	68	336	89	75	1139	108	80	59 ± 5	59
3	76	62	294	74	68	860	80	42	59 ± 6	59
	76	62	294	74	69	815	64	38	46 ± 6	45
4	76	61	337	81	73	944	84	65	49 ± 5	49
	76	61	337	81	73	929	73	73	37 ± 4	36
5	79	69	318	81	76	1010	97	101	33 ± 3	32
	79	69	318	81	74	1043	89	104	32 ± 3	31
6	79	70	380	83	72	890	97	54	53 ± 5	52
Átlag	77	64	340	84	73	998	93	71	51 ± 12	51

hajlítási kísérlethez tartozó E_{BM}^{FEM} értéket a számolt pontok közötti interpolálással határoztuk meg. A szimuláció hibahatáron belüli egyezést mutatott a Castigliano-tétellel számolt értékekkel, ami az analitikus számolás helyességét igazolja. A kapott E_{BM}^{Cas} értékek (51 ± 12 GPa) viszonylag erős szórást mutatnak és átlagos értékük jelentősen alacsonyabb, mint a c tengelyre vonatkoztatott tömbi Young-modulus értéke ($111,2 \pm 4,7$ GPa [28]), melynek lehetséges okairól a következő alfejezetben még részletesebben lesz szó.

5.1.2. Hajlítás tűszondás mikroszkópban

A nanoszálak hajlítása közvetlenül AFM-ben a SEM mikromanipulátoros módszerrel szemben nem igényel hosszú előkészítést, nincs szükség a minta irányított repesztésére és egy pásztázás alatt több nanoszálról is információt gyűjthetünk. A fő kihívást ebben az esetben az AFM tű és a nanoszál között fellépő –a hordozó síkjával párhuzamos irányú– laterális erő kalibrálása jelenti. Szemben a szokásosnak tekinthető merőleges erőjellel (V_{norm}) szabályozott, kontaktus üzemmódú pásztázással, itt a nanoszál hajlítása közben az AFM szonda laprugója jelentősen csavarodik, így a laterális erő méréséhez szükségünk van az arra merőleges irányú optikai jelre is (V_{lat}). Bár az ezen alapuló lateráliserő-mikroszkópia (LFM: Lateral Force Microscopy) már három



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

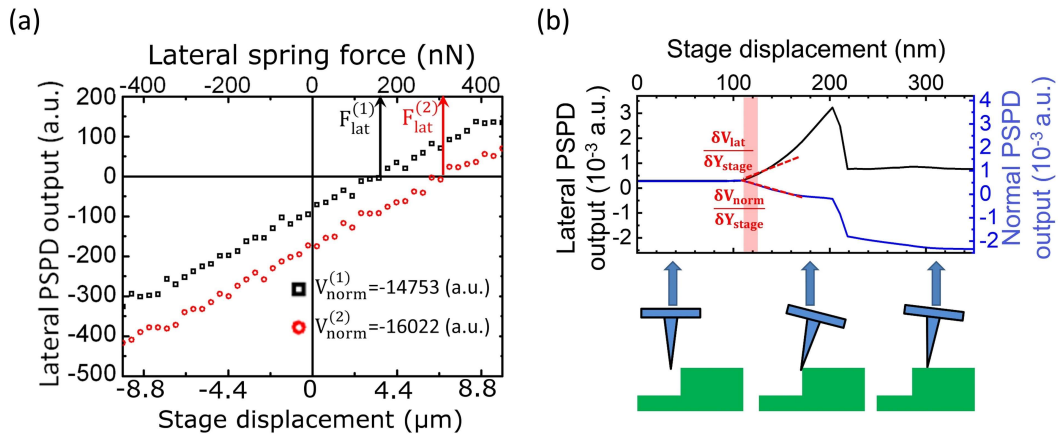
évtizede ismert, nanoszálak mechanikai tulajdonságainak vizsgálatára csak kevesen használták, ráadásul a jeleket gyakran helytelenül értelmezték.

A laterális erő kalibrálására több módszer is ismert az irodalomban, mint pl. a geometriai becslés [142], a statikus súrlódás módszere [143], a vertikális kar módszer [144], az ék módszer [145], a lépcső módszer [146], vagy a diamágneses kalibrálás [147]. Mi ezek közül a legutolsó technikából indultunk ki, mert az nem érzékeny a geometriai paraméterek meghatározásának pontatlanságára és pont abban az erőtartományban alkalmazható, amely a nanoszálak hajlításához is szükséges. A módszer részleteit a [148] közleményben ismertetjük, ill. az 5.4 ábrán foglalom össze.

Első lépésben egy vízszintes irányban mozgó rugót készítünk oly módon, hogy egy diamágneses tulajdonsággal rendelkező pirolitikus grafitlapot (PG) és egy arra ragasztott, sík felületű Si lapkát lebegtetünk 2x2 db, megfelelő polaritással összeillesztett NdFeB szupermágnes fölött (5.4a ábra). A lebegtetett lapkának kimérjük a körfrekvenciáját ($\omega = 46,5$ 1/s), amiből meghatározzuk a mágneses rugó rugóállandóját ($k_{PG} = m\omega^2 = 0,045$ N/m). Ezután az egész rendszert az AFM minta mozgatható asztalára helyezzük, a felső Si lapkához nyomjuk a kalibrálandó AFM tűt és az asztalt vízszintes irányban kitérítjük (5.4b ábra), miközben meggyőződünk róla, hogy a Si lapka és a tű hegye közötti tapadási súrlódás elegendően erős ahhoz, hogy a tű hegye ne csússzon el. A mágnes kitéréséből meghatározzuk a tű hegyére ható laterális erőt és ezzel párhuzamosan rögzítjük az AFM négysegmensű diódájával mért V_{lat} és V_{norm} jeleket. Fontos megemlíteni, hogy az elsődleges feladatunk nem az AFM tű laterális rugóállandójának meghatározása, hanem a berendezéssel rögzített V_{lat}/V_{norm} optikai jelek (esetünkben önkényes mértékegységben) és a tű hegyére ható laterális erő közötti kapcsolat feltárása. Szintén érdemes hangsúlyozni, hogy a műszerben használt kvadráns típusú pozícióérzékelő dióda orientációja általános esetben nem illeszkedik az AFM lézer reflexiók síkjához, így még a tisztán vízszintes irányú erő is változást okoz, mind a névlegesen laterálisnak, mind pedig a normálisnak nevezett jelben az alábbi összefüggés szerint:

$$F_{lat} = \alpha_{ll}V_{lat} + \alpha_{ln}V_{norm} \quad (5.10)$$

ahol az egyenletben szereplő α_{ll} direkt és α_{ln} kereszt (crosstalk) erőállandókat a két különböző mértékű normális erő ($V_{norm}^{(1)}$ és $V_{norm}^{(2)}$) mellett felvett kalibrációs görbe (5.5a ábra) alapján lehet meghatározni ($\alpha_{ll} = 1,83 \pm 0,03$ nN/a.u. és $\alpha_{ln} =$



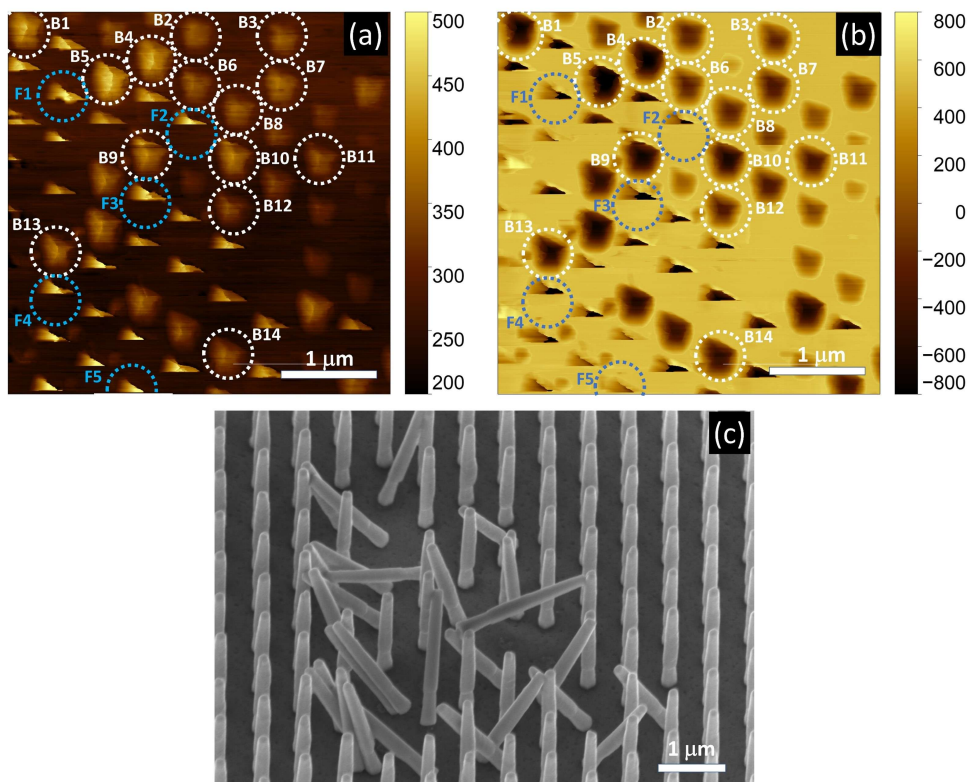
5.5. ábra. LFM kalibrációs görbék: az AFM-re szerelt mágneses rugóval rögzített laterális optikai jel (V_{lat}) az AFM asztal pozíciójának, ill. az abból számolt laterális erő függvényében (a). V_{lat} és V_{norm} változása szögletes merev lépcső oldalirányú nyomása közben (b)

–0,124 ± 0,04 nN/a.u.) a [148] közleményben részletezett számítás szerint. Ezzel adott jelek rögzítése esetén ki tudjuk számolni a laterális erő nagyságát. A kérdés már csak az a mérés előtt, hogy a nanoszál hajlítása közben az AFM mintatartó Y_{stage} elmozdulása hogyan oszlik meg a nanoszál (u), ill. az AFM tű hegyének (Y) kitérése között:

$$\Delta Y_{stage} = u + Y = F_{lat} \left(\frac{1}{k_{NW}} + \frac{1}{k_{tip}^{lat}} \right) \quad (5.11)$$

Ehhez meg kell határozni mégis az AFM tű laterális irányú torziós rugóállandóját (k_{tip}^{lat}). Erre szintén több módszer létezik, mi ehhez az AFM tűt egy szögletes Si lépcső falának nyomtuk. Ebben az esetben a lépcső egy végtelen nagy rugóállandónak tekinthető, így a megfelelő görbeszakaszra illesztve (5.5b ábra) meghatározható a laprugó torziós rugóállandója a már ismert erőállandók felhasználásával. A módszernek meglehetősen nagy a bizonytalansága, viszont később ki fog derülni, hogy a tű laterális rugóállandója ($k_{tip}^{lat} = 28,7$ N/m) több mint egy nagyságrenddel nagyobb a ZnO nanoszál rugóállandójánál, így az elmozdulás döntő része a nanoszál-elhajláshoz fog tartozni ($Y \ll u \approx \Delta Y_{stage}$). Így egy viszonylag nagy relatív hiba a k_{tip}^{lat} értékében kis hibát okoz u és ezen keresztül E_{BM} meghatározásában (5.7. egyenlet).

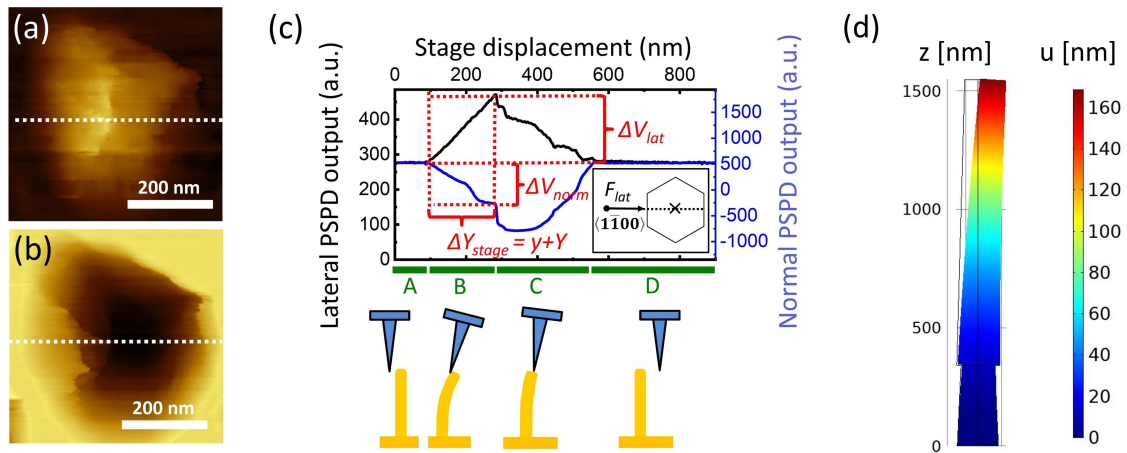
Ezután következhetett a nanoszálak hajlítása az immár LFM mérésre kalibrált rendszerrel (5.4c ábra). Az ehhez használt nanoszál tömb nagyon hasonló volt az előző alponthoz ismertett mintához, a növesztés részletei az F3 táblázatban találhatóak (mintanev: LFM). A méréshez előzőleg olyan közepes merevségű AFM szondát választottunk (BudgetSensor Multi75-G; $k_{tip}^{norm} = 3$ N/m), mely egyaránt alkalmas tapogató (tapping) és kontaktus (contact) üzemmódú működésre. A pásztázási hely és a magasság meghatározása két lépésben történt: először tapogató üzemmódban kijelöltük a megfelelő helyet és egy hozzávetőleges magasságot, ezután a mintát először kicsit visszacsúsztatva, majd fokozatosan emelve hoztuk lépésenként közelebb a tűhöz, immár kikapcsolt türeztetés, kikapcsolt mintamagasság-visszacsatolás és folyamatos x -irányú pásztázás mellett. Megfelelő magasságnak azt tekintettük, amelynél az addig konstans V_{lat} és V_{norm} jelekben határozott háromszög alakú tüskék jelentek meg, ahogy az AFM szonda hegye az egyes nanoszálak csúcsát kezdte pendíteni. Ezután a



5.6. ábra. Rögzített magasság mellett felvett L_f laterális (a) és N_f merőleges (b) erőjel-térképek. Az AFM mérést követő SEM vizsgálatok (c) igazolták, hogy a rögzített LFM képeken látható háromszög alakú jelek az adott nanoszál törését jelzik. Ezzel szemben az ötszög alakú jelek (kvázi)elasztikus hajlításra utalnak. A vizsgált hajlítási (B1-14) és törési eseteket (F1-5) rendre fehér, illetve világoskék szaggatott körvonalak jelzik

magasság rögzítése mellett továbbra is visszacsatolás nélküli kontaktus üzemmódban vettük fel a V_{lat} és a V_{norm} térképeket $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ területen, balról jobbra, ill. fentről lefelé végzett pásztázás mellett.

A kapott képeken egy homogén háttérben (off-set) jelentek meg ötszöghöz és háromszöghöz hasonló objektumok (fehér és világoskék körökkel jelzett mintázatok az 5.6a,b ábrákon). A háromszög alakú objektumokkal jelzett területen jellemző volt, hogy a pásztázás alatt a háttérből kiemelkedő csúcsok hirtelen eltűnnek, ami a nanoszálak törésével magyarázható. Ezt igazolták a mérés után ugyanazon a területen elvégzett SEM vizsgálatok is (5.6c ábra). Az épen maradt, ill. kitört nanoszálak relatív pozícióiból egyértelműen be lehet azonosítani az egyes nanoszálakat, és meg lehet erősíteni, hogy a laterális térképen háromszögletű formát eredményező események utalnak a törésre. Ezzel szemben az LFM képeken található ötszögek hajlítási eseményekről tanúskodnak, mivel ezeknél a SEM képek alapján nem állapítható meg semmilyen maradandó változás az LFM vizsgálat előtti állapothoz képest. Így a hajlítás első megközelítésben elasztikusnak tekinthető. (Az elasztikus-plasztikus határ megállapításáról később, az 5.2.2. alpontban még részletesebben lesz szó.) Jelen vizsgálatban először a hajlítási modulust határoztuk meg 14 épen maradt nanoszál esetén (B1-14: fehér szaggatott körvonalal jelölve az 5.6a,b ábrán.), majd ezután vizsgáljuk a hajlítási szilárdságot 5 törési esemény analízisével (F1-5: világoskék szaggatott körvonalal jelölve az 5.6a,b ábrán).



5.7. ábra. A B4 nanoszálakon felvett laterális (a) és normális (b) jelek felnagyított képe, fehér szaggatott vonallal jelölve a kvantitatív analízisre kiválasztott metszeteket; valamint az azokhoz tartozó V_{lat} és V_{norm} görbék (c), melynek a hajlításra jellemző lineáris szakaszát választjuk ki a maximális jelváltozások, ill. az azokhoz tartozó mintaeltolódás (ΔY_{stage}) meghatározásához. A B4 hajlítási kísérlethez tartozó végeelem-szimuláció, mely igazolja az alkalmazott analitikai képlet helyességét (d)

A kinagyított hajlítási jelekből (5.7.a,b ábra) látható, ahogy fentről lefelé haladva a pásztázással egy ideig fokozatosan hosszabbodnak x irányban a hajlításra jellemző jelek, majd a nanoszál középvonalán áthaladva folyamatosan rövidülnek. A szimmetrikustól eltérő forma azzal magyarázható, hogy bár a nanoszál keresztmetszete közel szabályos hatszögnek tekinthető, az AFM tű hegye egy olyan deltoidhoz hasonlítható, melynek a szimmetriatengelye a pásztázás irányára merőleges. A mérések kvantitatív elemzéséhez igyekeztem a középpontosnak tekinthető metszeteket kiválasztani (fehér szaggatott vonal az 5.7.a,b ábrán). Egy ilyen metszeten látható (5.7.c ábra), hogy mind a V_{lat} , mind a V_{norm} görbe négy szakasszal jellemezhető: amikor (A) a tű még nem érintette meg a nanoszálát, (B) a nanoszálát oldalról hajlítja, (C) a tű a nanoszál felső felületén csúszik, ill. (D) a nanoszál visszacsapódik és újra megszűnik a kontaktus. A hajlítási modulus számításához a B lineáris szakaszt használtuk fel, melyből meghatározható mindkét jel maximális változása (ΔV_{lat} és ΔV_{norm}), ill. az ahhoz tartozó mintaasztal-elmozdulás (ΔY_{stage}). Ezek alapján F_{lat} , u , majd E_{BM} is rendre kiszámolható az 5.10., 5.11., ill. 5.7. egyenletek felhasználásával.

A 14 nanoszálra jellemző geometriai paramétereket és az elvégzett elemzés eredményeit a 5.2. táblázat foglalja össze. Látható, hogy a 233-488 nN tartományba eső terhelő erők 115-183 nm-es elhajlást eredményeztek. Az átlagos hajlítási modulus-érték 108 GPa, 17 GPa szórás mellett. Szintén feltüntettem az egyes nanoszálakhoz tartozó E_{BM} érték hibáját, melyet az egyes paraméterek meghatározási bizonytalanságából számoltam a hibaterjedés módszerét felhasználva. A B4 geometriai paramétereit, a meghatározott terhelést és a számolt E_{BM} értéket felhasználva a COMSOL szimuláció 168 nm-es elmozdulást adott (5.7.d ábra), ami jó egyezést mutat a mért 166 nm-es kísérleti értékkel, újfent megerősítve az alkalmazott 5.7. analitikus képlet helyességét.

A kapott $E_{BM} = 108$ GPa rendkívül jó egyezést mutat a tömbi ZnO [0001] irányhoz tartozó irodalmi adattal ($111,2 \pm 4,7$ GPa [28]), viszont lényegesen nagyobb mint akár a Song és szerzőtársai által szintén LFM technikával mért érték (29 GPa) [149], vagy akár a mi SEM mikromanipulátoros mérési eredményünk (51 ± 12 GPa).

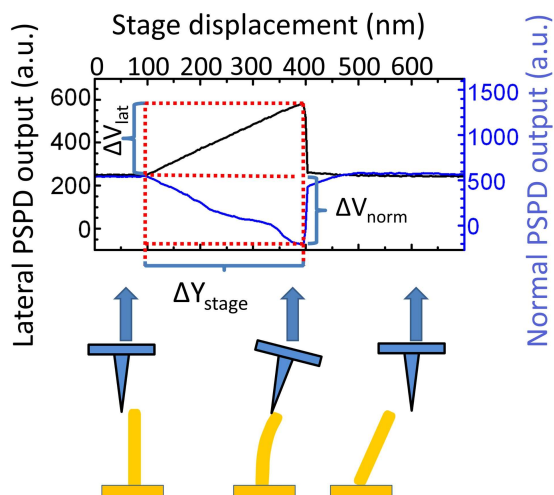
5.2. táblázat. A hajlítási kísérlet paramétereit és eredményeit: a nanoszálak sorszáma (NW), a csonkolt kúp alapú nyél alsó és felső körlapjának sugarai (r_1 és r_2), magassága (h_1), a felső csonkolt hasáb alsó és felső hatszögének oldalhossza (a_1 és a_2), annak magassága (h_2), a rugóállandóból és tűelmozdulásból számolt laterális irányú terhelő erő (F_{lat}), az erő támadáspontjában tapasztalt tű- (Y), ill. NW elmozdulás (u), valamint a Castigliano és a FEM módszerrel meghatározott hajlítási modulus értékek (E_{BM}^{Cas} és E_{BM}^{FEM}), ill. az egyes értékek szórása

NW	r_1	r_2	h_1	a_1	a_2	h_2	F_{lat}	Y	u	E_{BM}
[#]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nN]	[nm]	[nm]	[Gpa]
STD	± 3	± 3	± 3	± 3	± 20	± 20	± 10	± 3	± 5	
B1	80	69	326	90	58	1200	343	12,0	146	120 \pm 12
B2	82	63	318	98	62	1230	249	8,7	130	93 \pm 11
B3	79	62	326	94	65	1228	238	8,3	123	107 \pm 12
B4	87	71	341	103	64	1207	445	15,5	166	100 \pm 10
B5	83	69	304	88	62	1199	488	17,0	183	124 \pm 12
B6	82	67	326	88	60	1155	233	8,1	142	78 \pm 9
B7	82	65	303	104	62	1213	270	9,4	137	82 \pm 9
B8	85	63	311	96	60	1207	238	8,3	115	94 \pm 11
B9	87	67	333	90	62	1185	416	14,5	166	113 \pm 11
B10	78	66	313	92	59	1203	346	12,0	134	132 \pm 14
B11	79	62	303	91	58	1235	300	10,5	136	129 \pm 14
B12	87	68	307	84	58	1173	283	9,8	133	102 \pm 11
B13	87	65	324	88	65	1112	392	13,6	144	105 \pm 11
B14	79	64	324	91	60	1181	345	12,0	138	129 \pm 14
Átlag	82	65	93	61	319	1195	327	11,4	142	108 \pm 17

Ahogy szó volt róla, a pásztázás közben számos esetben történt törés a hajlítási események mellett, amiket a háromszög alakú formák jeleznek a felülnézeti V_{lat} és V_{norm} térképeken. Ez részben a nanoszálhosszak enyhe inhomogenitásának, részben a pásztázási síknak a minta felületéhez viszonyított enyhe dőlésével magyarázható. Utóbbi következménye, hogy a törések nagyobb arányban fordultak elő a pásztázási terület bal alsó felében, mint a jobb felsőben (ld. 5.6a,b ábra). Ezek a törések kiválóan alkalmasak arra, hogy információt szerezzünk a nanoszálak terhelhetőségéről, segítve ezzel a nanoszál alapú NEMS eszközök későbbi tervezését. Érdemes tehát kiértékelni a törési események adatait is, hogy meghatározzuk a törési deformációt (fracture strain; ε_{max}), ill. az abból számolható hajlítási szilárdságot (yield stress; $\sigma_{max} = E_{BM}\varepsilon_{max}$). ε értéke pontról pontra változik a nanoszálban, de az biztos, hogy a maximális érték a hajlítási síkban, a neutrális zónától legtávolabb eső pontokban, azaz a nanoszál felületén keresendő. Adott z magasság mellett ennek értéke

$$|\varepsilon_{max}| = \frac{r(z)}{R(z)} = \frac{r(z)F_{lat}(L-z)}{E_{BM}I(z)} \quad (5.12)$$

kifejezéssel számítható, ahol $r(z)$ az adott külső pontnak a középvonaltól való távolságát, $R(z)$ az adott magassághoz tartozó görbületi sugarat jelenti, az abszolút



5.8. ábra. F2 nanoszálakon felvett V_{lat} és V_{norm} törési profilok

érték pedig arra utal, hogy szimmetrikus geometria esetén a terhelés felőli oldal függőleges irányban annyival fog nyúlni ($\varepsilon > 0$), amennyivel az átellenes oldal összenyomódni ($\varepsilon < 0$). Ahogy a képletből látható, egyfelől a terhelési nyomaték a z -irányban a nanoszál hegyétől annak töve felé haladva nő, a nevezőben szereplő másodrendű nyomatéknak viszont lokális minimuma van a két szegmens határán csonkolt kúp oldalán ($z = h_1$). Elsőre nem egyértelmű tehát, hogy a maximális deformáció, ill. feszültség vajon a nanoszál tövébenél ($z = 0$) vagy a két szegmenshatáron lép-e fel, így érdemes mindkét pontot külön-külön is számolni.

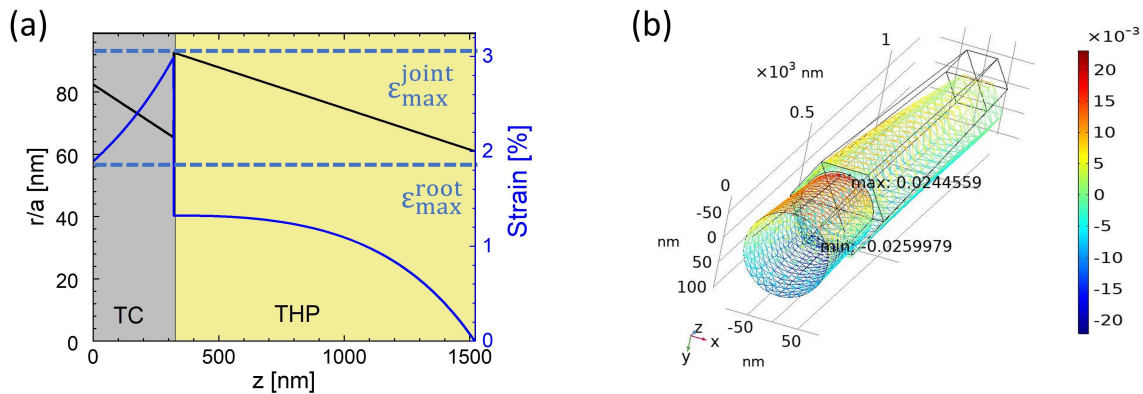
Az F1-5 nanoszálakon (5.6a,b ábrán világoskék szaggatott vonal) végzett analízishez azokhoz az y értékekhez tartozó x irányú pásztázási görbéket használtuk, amelyeknél a törés ténylegesen megtörtént. A várakozásoknak megfelelően ezen a görbén (5.8. ábra) hiányzik a hajlításhoz megszokott C-pásztázási szakasz (v.ö. 5.7c ábra), azaz a tű hegye a törés miatt már nem érinti a nanoszál felső felületét. Az előtte felvett közel lineáris szakasz alapján –a hajlításhoz hasonlóan– itt is meghatározhatjuk a maximális terhelő erőt. A 5.12. képlet számolásához szükséges geometriai méreteket ebben az esetben viszont nem egyedileg határoztuk meg, mivel az eltört nanoszálak véletlenszerűen orientáltak a SEM képen (5.6c ábra). Ehelyett ebben az esetben a hajlítási analízis során kapott átlagos geometriai méretekkel és azok szórással számoltunk (5.2 táblázat utolsó sora). A mechanikai feszültség számításánál pedig a hajlítás során kapott $E_{BM} = 108$ GPa hajlítási modulus-értéket használtam.

A részletes analízis alapján (5.3 táblázat) a nanoszálak az 569-703 nN tartományba eső laterális terhelő erők hatására törtek el, 200-277 nm maximális kihajlás mellett. Szintén látható a táblázatból, hogy a törés pillanatában a deformáció/mechanikai feszültség maximális értéke a nanoszál tövében az $\varepsilon_{max}^{root} = 1,94 \pm 0,19\%$ / $\sigma_{max}^{root} = 2,09 \pm 0,21$ GPa, míg a két szegmens határán a $\varepsilon_{max}^{joint} = 3,06 \pm 0,31\%$ / $\sigma_{max}^{joint} = 3,30 \pm 0,33$ GPa tartományba estek. Sőt, a terhelő erő ismeretében az 5.12 egyenletből meghatározható a külső felületi vonalra jellemző $\varepsilon_{max}(z)$ profil a magasság függvényében (5.9a ábra). Ez alapján a deformáció maximuma valóban nem a nanoszál tövébenél van, hanem a két szegmens határán. Ezt erősíti meg az F2 nanoszálakon végzett végeelem-szimuláció, mely szintén a "nyaki" résznél mutat maximális z -irányú deformációt. Ennek látszólag ellentmond a SEM kép, mely alapján a nanoszálak "töből" törtek ki (5.9b ábra). Mindkét pontban számolt mechanikai feszültség lényegesen nagyobb azonban, mint a tömbi anyagra jellemző érték (0,1 GPa) [150],

ami a nanoszálakra jellemző alacsonyabb hibahely-koncentrációnak tudható be [151].

5.3. táblázat. A törési kísérlet eredményei az F1-5 nanoszálakon: alkalmazott laterális terhelő erő (F_{lat}), a nanoszál hegyének elmozdulása a törés előtti pillanatban (u_{max}), a nanoszál tövéénél fellépő maximális relatív megnyúlás (ϵ_{max}^{root}) és mechanikai feszültség (σ_{max}^{root}), ill. a nanoszál nyele és felső szakasza közötti határfelületen fellépő relatív megnyúlás (ϵ_{max}^{joint}) és mechanikai feszültség (σ_{max}^{joint})

NW [#]	F_{lat} [nN]	u_{max} [nm]	ϵ_{max}^{root} [%]	σ_{max}^{root} [Gpa]	ϵ_{max}^{joint} [%]	σ_{max}^{joint} [Gpa]
F1	569	242	1,82	1,96	2,86	3,09
F2	570	211	1,82	1,96	2,87	3,10
F3	635	221	2,02	2,19	3,19	3,45
F4	561	200	1,79	1,93	2,82	3,05
F5	703	277	2,24	2,42	3,53	3,82
Átlag	608 ± 61	230 ± 30	$1,94 \pm 0,19$	$2,09 \pm 0,21$	$3,06 \pm 0,31$	$3,30 \pm 0,33$



5.9. ábra. Nanoszál geometriáját jellemző sugár (r) és hatszög oldalhossz (a) (fekete vonal), ill. az analitikus képlettel számolt deformáció a nanoszál terheléshez képesti külső felületén (kék vonal) a magasság függvényében (a); ill. a térfogati deformáció COMSOL szimulációja (b). Mind az analitikus, mind pedig a FEM modell szerint a maximális deformáció a két szegmens határán ébred homogén anyagparamétereket feltételezve

Másfelől viszont a mechanikai feszültségek lényegesen alacsonyabbak, mint azok az értékek, amelyeket Hoffmann és tsi. által közöltek, akik közel azonos térfogatú ($\approx 0,025 \mu\text{m}^3$), termikusan növesztett (VS) ZnO nanoszálakat hajlítottak SEM mikromanipulátorral [152]. Ez arra utal, hogy a növesztési körülmények nagy szerepet játszanak a törési szilárdságban. Az általunk alkalmazott növesztési technikánál gondot okozhat például, hogy az EBL-lel nyitott nukleációs ablakok nem tökéletesen mentesek a polimermaradéktól, ami határfelületi diszkontinuitáshoz vezethet. Ez magyarázhatja, hogy a törés a nanoszálak alján történik és nem a jobb minőségű átmenetnek tekinthető TC/THP geometriai határfelületen. A jelenség valószínűleg kiküszöbölhető lenne a növesztés előtti rövid idejű oxigénplazmás tisztítással, a magréteg lokális marásával Ar^+ (2.7. alfejezet) vagy fókuszált Ga^+ ionsugár alkalmazásával [108].

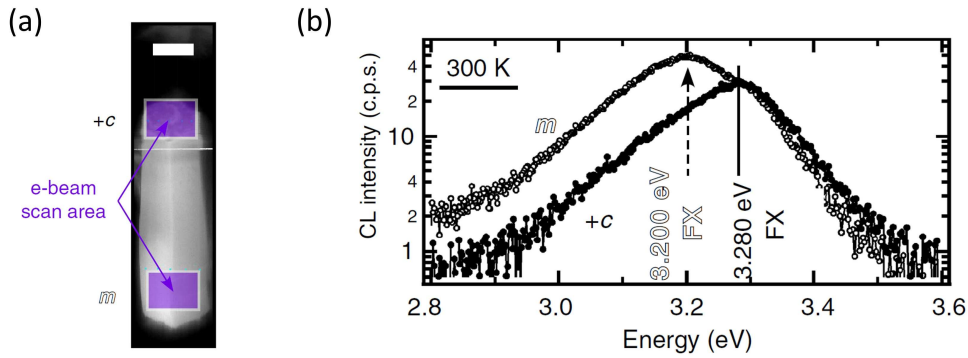
Összefoglalva tehát a ZnO nanoszálak mechanikai tulajdonságát két statikus hajlítási módszerrel is megmértük. Megfelelő kalibrálással mindkét technika hasonló pontosságot eredményez, viszont az egyszerűbb mintaelőkészítés és kisebb műszerigény miatt az LFM technika bizonyult célravezetőbbnek. A következő alfejezetekben továbbra is pásztázó elektronsugaras és tűszondás mérésekről lesz szó, de előtérbe kerülnek a nanoszálak elektromos, optikai és elektromechanikai tulajdonságai, melyek ismerete az alkalmazások számára szintén elengedhetetlenül fontos.

5.2. Katódlumineszcencia vizsgálat

5.2.1. Szabad töltéshordozók koncentrációeloszlása

Az alulról felfelé (bottom-up) növesztett nanoszálak elektromos tulajdonságait számos módszerrel vizsgálták korábban, de ezek a tanulmányok szinte kivétel nélkül homogénnek tekintik a kristályokat elektromos szempontból. Ez egy erősen idealizált megközelítés, hiszen a különböző kristálytani síkok kémiai aktivitása erősen eltérhet, így a megfelelő kristálynövekedési sebesség és ezzel együtt a ponthibák beépülési koncentrációja is nagy különbséget mutathat. A különböző kristálytani síkokhoz tartozó eltérő növekedési sebességek zónákkal határolt, összetett szerkezethez vezethetnek. A tömbi ZnO egykristály különböző zónái például jelentősen eltérő donorkoncentrációval jellemezhetők [153]. Ennek feltérképezésére nanoszálak esetén korábban nem volt példa, pedig a pontos ismeretük a nanoszálak optikai, elektromos, ill. piezoelektromos alkalmazásainál egyaránt nagyon fontos. A későbbiekben bemutatandó erőmérő szenzor vonatkozásában ennek több szempontból is kiemelt jelentősége lesz: egyfelől, hogy mennyire árnyékolódnak le a felületen jelentkező kötött piezoelektromos töltések a szabad töltéshordozók által; másfelől, hogy a nanoszál különböző részein milyen fém/félvezető elektromos átmeneteket várhatunk. Ugyan az irodalomban a munka megjelenésekor már létezett olyan tanulmány, mely a különböző kristálytani orientáltaságú ZnO egykristály hordozók katódlumineszcencia (CL: CathodoLuminescence) spektrumait hasonlítja össze, az általunk publikált cikk [154] volt az első, amely egyedi mikrokristályok keresztmetszetein keresztül vizsgálja a töltéshordozó-koncentráció térbeli eloszlását. A kidolgozott vizsgálat kulcsa két technika, a fókuszált ionsugaras (FIB: Focussed Ion Beam) mintapreparáció és a pásztázó elektronmikroszkópban végzett katódlumineszcencia-mérés (SEM-CL) volt. Ebben az alponthoz a tanulmány legfontosabb eredményeit foglalom össze.

Ahogy korábban kifejtettem a mikrokristályok oldalirányú növekedése erősen függ a nanoszálak között definiált távolságtól (4.1. alfejezet). Hogy a kristály belső szerkezete kellőképpen feloldható legyen SEM-CL módszerrel, viszonylag nagy átmérőjű növesztési ablakokat ($d_W = 500$ nm) és periodicitást választottunk ($\Lambda = 2,5$ μm) (F3 táblázat FIB-CL sora). A várakozásoknak megfelelően a kristály a növesztési ablakhoz képest jelentősen megvastagodott és felfelé vékonyodó alakú (5.10a ábra). A disszertációban bemutatott mérések szobahőmérsékleten, 2,35 nA sugáráram mellett, pásztázó vagy rögzített (pont, ill. területi spektrum) üzemmódban lettek rögzítve. Az alkalmazott 3,0 keV elektrongyorsítási energia 97 nm-es CL gyűjtési mélységnek (Kanaya-Okayama tartomány) felel meg ZnO-ban [155]. Az anyag szobahőmérsékleti fotoemissziója alapvetően két nagyobb csúccsal jellemezhető: az egyik a látható tartományban (VIS: Visible; $h\nu = 1,4 - 2,8$ eV), a másik a tilos sávél közelében található (NBE: Near Band Edge; $h\nu = 2,8 - 3,6$ eV). Ennek megfelelően mi is ezt

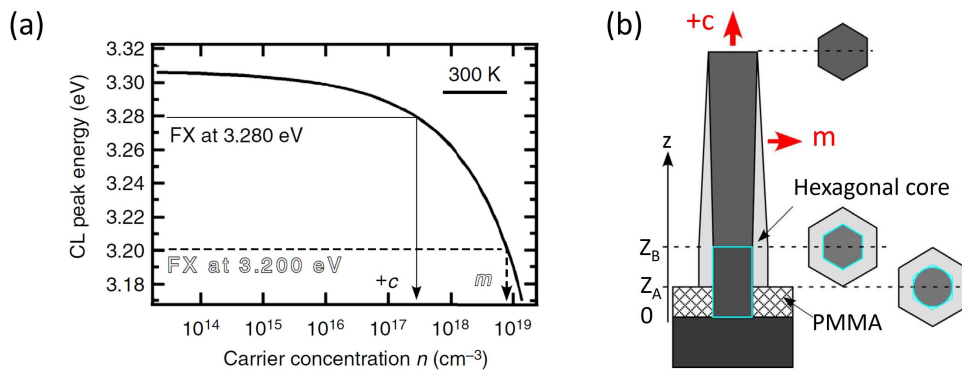


5.10. ábra. ZnO mikrorúd ferdeszögű SEM-képe (a). A kristály tövéhez közeli oldalsó (m -sík), valamint felső ($+c$ -sík) felületéről felvett területi-CL spektrum (b). A fehér marker 500 nm-t jelöl. Az NBE sávban felvett CL csúcsokhoz tartozó energiából következtetni lehet a szabad töltéshordozó-koncentrációra

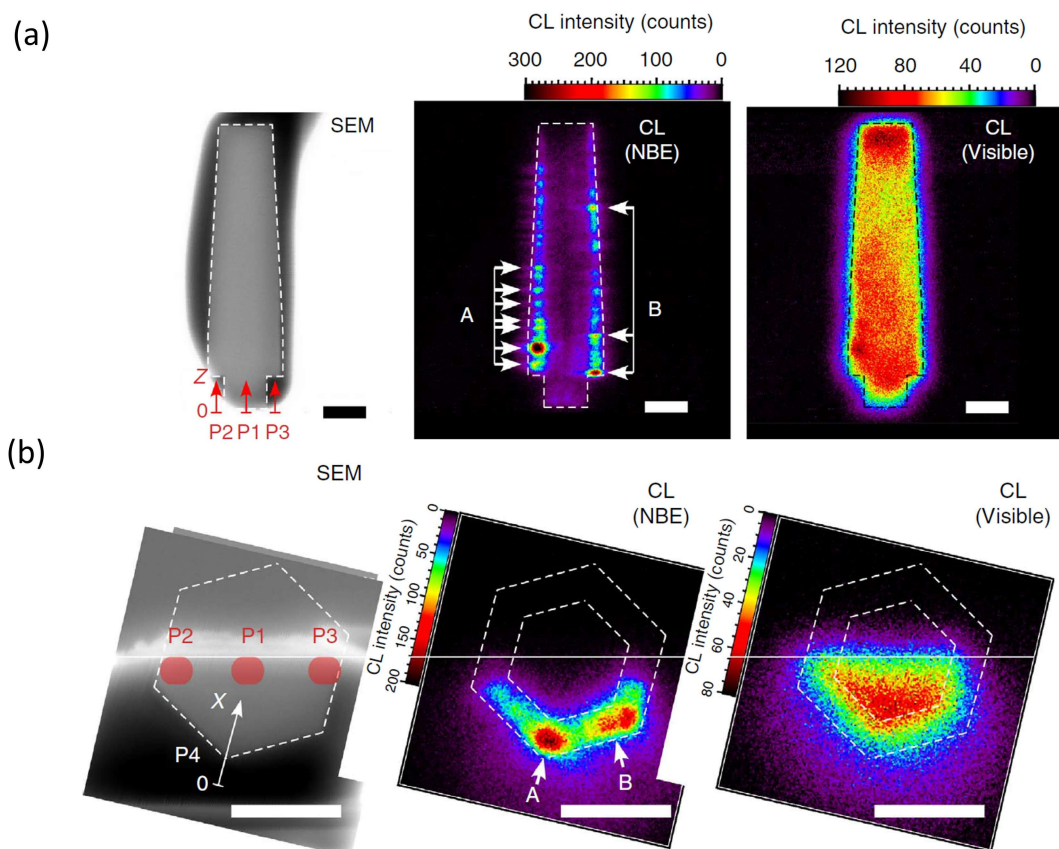
a két tartományt vizsgáltuk. A CL spektrométer energiafelbontása területi pásztázás esetén 4,3 meV.

Az egyedi mikrokristály alsó részének oldalsó (m -síkok) és felső ($+c$ -sík) felületéről (5.10a ábra) szobahőmérsékleten összegyűjtött területi NBE spektrumokból látható, hogy az m -síkokon a szabad emissziós csúcs helye (3,200 eV) alacsonyabb, mint a felső c -síkon rögzített csúcsé (3,280eV) (5.10b ábra). A 10-300 K tartományban végzett hőmérsékletfüggő CL mérések tanulsága szerint az NBE csúcs a szabad exciton (FX) emissziójához köthető [154]. Az FX csúcsok 220 K feletti hőmérsékleten jelennek meg és pozíciójuk a hőmérséklet növelésével folyamatosan tolódik a kisebb energiák felé. Ez a vöröseltolódás az erősen adalékolt félvezetők tilossáv-csökkenésével magyarázható (bandgap shrinkage vagy bandgap tailing). Hasonlóan, az m -síkokhoz tartozó alacsonyabb energia jól magyarázható a donorkoncentráció (n) megnövekedésével az oldalsó felület közelében. Ennek számszerűsítésére alkalmazhatjuk a Giles és társai által közölt [156] fotolumineszcencián alapuló eV (E_{FX}) és cm^{-3} (n) egységekre vonatkoztatott empirikus formuláját:

$$E_{FX} = 3,307 - 8,39 \cdot 10^{-15} \cdot n^{2/3} - 3,64 \cdot 10^{-8} n^{1/3}. \quad (5.13)$$



5.11. ábra. Az FX-CL csúcs helye és a szabad töltéshordozó közötti korreláció a 5.13 egyenlet alapján számolva [156]. A mikrokristályok $+c$ és m -zónájából álló mag-héj modellje (b)



5.12. ábra. Fókuszált ionsugárral hosszában, majd keresztirányban elmetsett ZnO mikrorúd SEM képe, ill. nagyfelbontású NBE és VIS katódlumineszcencia térképei (a és b). Míg a VIS eloszlás közel homogén, az NBE tartományban végzett pásztázás felfedi a nanoszál mag-héj szerkezetét. A méretskála $0,5 \mu\text{m}$ hosszúságnak felel meg a képeken

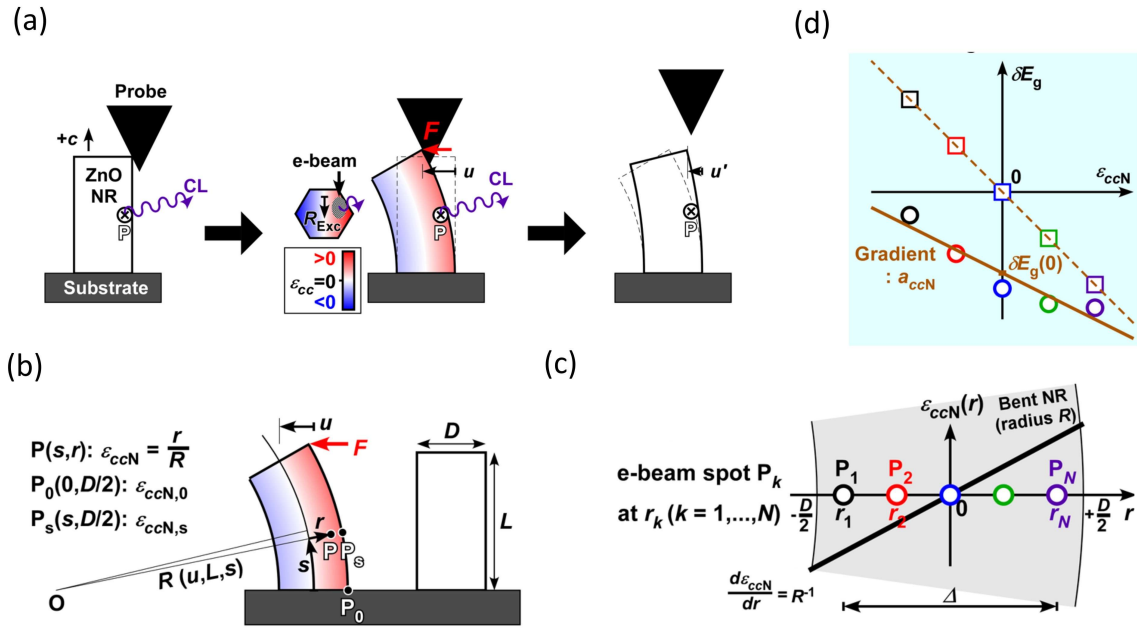
Ez alapján a $+c$ felülethez tartozó szabad töltéshordozó-koncentráció $2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, az m felülethez pedig $8,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ami egy igen nagy, 30-szoros eltérést jelent (5.11a ábra). Hogy a kristályok belső szerkezetét is megvizsgáljuk, fókuszált ionsugárral (FIB) először a hossz tengely mentén, majd pedig arra merőlegesen vágtuk el a mikrorudat. A FIB vágás előtt és után azonos körülmények között felvett CL spektrummal sikerült igazolni, hogy a Ga ionmarás a vágás felületén kialakult roncsolás hatására ugyan az emissziós csúcsok intenzitásának csökkenéséhez vezetett, a görbék alakja, ill. a VIS és NBE csúcsok helye nem változott. A hosszanti, majd az arra merőleges keresztmetszeten felvett VIS és az NBE integrált intenzitás térképein (5.12a,b ábra) látható, hogy míg a VIS spektrum viszonylag egyenletes eloszlású mindkét keresztmetszeten, addig az NBE spektrum a mikrorúd külső részein sokkal intenzívebb, mint a csonkolt gúla közepén. Ez a jelenség a nedves kémiai úton növesztett nanorudak mag-héj szerkezetével magyarázható. Ennek alapján a VIS sugárzásért felelős mély-nívó szennyezők eloszlásában nincs jelentős térfogati inhomogenitás. Ezzel szemben a nagy sűrűségben jelenlévő sekély donoroknak köszönhetően a héjban jelentősen lecsökken a tillossáv szélessége, ami erőteljes kontrasztot eredményez a keresztmetszeti NBE térképen. Ezek a keresztmetszetek jól mutatják a kristály összetett, zónás szerkezetét, melynek kialakulása a különböző síkokhoz tartozó eltérő növekedési sebességgel magyarázható.

A reakció során a kristály egyaránt növekszik a hordozóra merőleges és azzal párhuzamos irányban, kialakítva egy közel egyenletes átmérőjű belső magot ($+c$ -zóna), ill. egy laterálisan fejlődő külső héjat (m -zóna) (5.11b ábra). A hossz tengely mentén felfelé haladva egyre rövidebb idő állt rendelkezésre a laterális irányú növekedésre, ami megmagyarázza a felfelé keskenyedő geometriát is. A térképekből szintén látszik, hogy az m -zónában az NBE sugárzás nem egyenletes, hanem lokalizált centrumokból származik. Ezek a fényesebb tartományok legnagyobb sűrűségben az oldalélek mentén helyezkednek el, de előfordulnak az m -síkok közepén is (rendre A-val és B-vel jelölt pontok a 5.12a,b ábrán). Ennek a jelenségnek a lehetséges eredetét, ill. az alacsony hőmérsékleti mérés eredményeit a [154] közlemény részletezi. Ami a piezotronikai alkalmazás számára a lefontosabb tanulság, hogy amennyiben a nanoszálakon nem végzünk utólagos hőkezelést a szabad töltéshordozók koncentrációjának csökkentése céljából, akkor különösen az m -zóna kontaktálásával a piezoelektromos töltések erős leárnyékolására számíthatunk. További érdekes megfigyeléseket tehetünk, ha az eddig bemutatott technikákat ötvözve a SEM katódlumineszcenciás méréseket mikromanipulátorral hajlított nanoszálakon végezzük el.

5.2.2. Tilossáv-szélesség hajlított nanoszálakban

Jelen alponthoz tárgyalt technika elve, hogy a meghajlított nanoszálak különböző pontjáról katódlumineszcencia spektrumokat rögzítve és az élközeli szabad exciton (FX: Free Exciton) emissziós csúcsának maximumhelyét meghatározva számszerű becslést adhatunk a félvezető tilos sávra, ill. annak eltolódására a görbületi sugár (R) függvényében. A kísérlet az előző alponthoz bemutatott nanoszál-hajlítás továbbgondolásával született meg, kihasználva a japán partnerek tapasztalatát és műszerezettségét a SEM-CL területén. A módszer segítségével sikerült meghatározni a c tengelyre jellemző tilos sáv deformációs potenciáljának értékét ($a_{cc} = dE_g/d\varepsilon_{cc}$) végtelenhez közelítő görbületi sugár mellett ($R \rightarrow \infty$); magyarázatot adni, hogy adott görbületi sugár alatt miért nem változik tovább a_{cc} értéke; ill. kimérni a ZnO nanoszálakra jellemző elaszticitási határt. A nagyszámú mérésen alapuló vizsgálatok eredményeit a két kutatócsoport közös tanulmánya részletesen taglalja [157]. Jelen disszertációban azokat az eredményeket fogom részletesebben bemutatni, melyek vagy valamilyen módon kapcsolódnak az előző alfejezethez, vagy a későbbiekben tárgyalandó tapintásérzékelő eszközök viselkedésének jobb megértését szolgálják.

A teszthez a minta (SEM-MM-CL) az általam korábban kidolgozott SA-WCG eljárás felhasználásával készült egykristályos ZnO felületére (F3. táblázat). Szemben az előző alfejezetben ismertetett nanoszálakkal, itt mind a PMMA-ban nyitott ablak, mind a PMMA felett szabadon fejlődő kristály egyenes falúnak tekinthető és az egész test egy 150 nm átmérőjű és 1,4 μm hosszú hengerrel közelíthető az egyszerűség kedvéért. Hasonlóan az 5.1.1. alponthoz bemutatott kísérlethez a nanoszálakat itt is egy mikromanipulátorra szerelt tűvel, pásztázó elektronmikroszkóp vákuumkamrájában hajlítjuk. A különbség az, hogy itt a hajlítás nem egy kalibrált rugóállandójú szondával történik, hanem egy ismeretlen merevségű, elektrokémiai úton hegyezett W nanoindentor tűvel. A vizsgálathoz szükséges lokális deformációt (ε_{cc}) a mérési pont sugármenti pozíciója (r), ill. a lokális görbületi sugár (R) alapján határozzuk meg. A CL spektrumokat adott pontban, rögzített elektronsugár mellett, szobahőmérsékleten vettük fel egy homorú gyűjtőtűkör, ill. spektrométer segítségével. A primer 3 keV energiájú elektronsugár áramerőssége 2,4 nA, a SEM kép laterális felbontása 8 nm volt. Mind a mikromanipulátor, mind a mintatartó 3 tengely mentén mozgatható.



5.13. ábra. Nanoszondás katódlumineszcencia-vizsgálat működési elve: vertikális ZnO nanoszál a kontaktus kialakításának pillanatában, hajlítás közben és hajlítás után (a). A hajlított szál s magasságában a deformáció folyamatosan változik adott keresztmetszet mentén, mely az r/R képlettel számítható, ahol r a középvonaltól mért távolság, R pedig az adott keresztmetszetre jellemző görbületi sugár (b). Adott keresztmetszeten felvett mérési pontok, ahol a deformáció gradiense a görbületi sugárral arányos (c), ill. az egyes pontokhoz tartozó tilossáv-szélesség eltolódás és az azok illesztésével meghatározott deformációs potenciál (d)

Egy mérési ciklus három fő lépésből állt: tű-szál összeérintése, szál hajítása, a tű elemelése (5.13a ábra). A nanoszál hegyét jobb oldalról, a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ laterális irányú erővel terhelve a bal oldala összenyomódik ($\varepsilon_{cc} < 0$), míg jobb oldala megnyúlik ($\varepsilon_{cc} > 0$) (5.13b ábra). Az L magasságban u mértékben meghajlított nanoszál s magasságban kialakult deformációja függ egyfelől az adott magasságra jellemző görbületi sugártól ($R(u, L, s)$), másfelől az adott pont neutrális középvonaltól vett távolságától (r). Amennyiben a téglalap keresztmetszetű tartószerkezetekre érvényes kifejezést az egyszerűség kedvéért a hengersizmetrikusra alkalmazzuk:

$$\varepsilon_{cc}(R^{-1}, r) = \frac{r}{R} \approx \frac{3u(L-s)r}{L^3} \text{ ahol } -\frac{D}{2} < r < \frac{D}{2} \quad (5.14)$$

amiből látható, hogy ε_{cc} a két szélsőértékét a nanoszál tövénél ($s = 0$), a hajlítási síkban, a görbült nanoszál külső és belső oldalfalán veszi fel. Ezzel a módszerrel tehát a hajlítás mértékével, ill. a mérési pozíció kiválasztásával a deformációfüggő CL jel a $-3uD/2L^2$ és $3uD/2L^2$ közötti relatív megnyúlás-tartományban térképezhető. A nanoszál hajlításának mértékét inentől kezdve –az egyszerűség kedvéért– ezzel a maximális relatív megnyúlással ($\varepsilon_{ccN,0} = 3uD/2L^2$) jellemezzük. Mint később látni fogjuk $\varepsilon_{ccN,0}$ mellett, annak r szerinti deriváltjának is nagy jelentősége lesz:

$$\frac{d}{dr} \varepsilon_{ccN} = \frac{1}{R(u, L, s)} \approx \frac{3(L-s)u}{L^3} \quad (5.15)$$

Megfigyeltük, hogy a W tűt elemelve a nanoszál gyakran nem tér vissza az eredeti

pozícióba, hanem annak hegye egy u' maradó elhajlást mutat, ami a képlékeny vagy más néven plasztikus deformáció jelenlétére utal. Ilyen esetekben a rugalmas tartományra jellemző deformáció a névleges és a megmaradó deformációk különbségeként számítható ki.

$$\varepsilon_{ccE} \equiv \varepsilon_{ccN} - \varepsilon_{ccP} \quad (5.16)$$

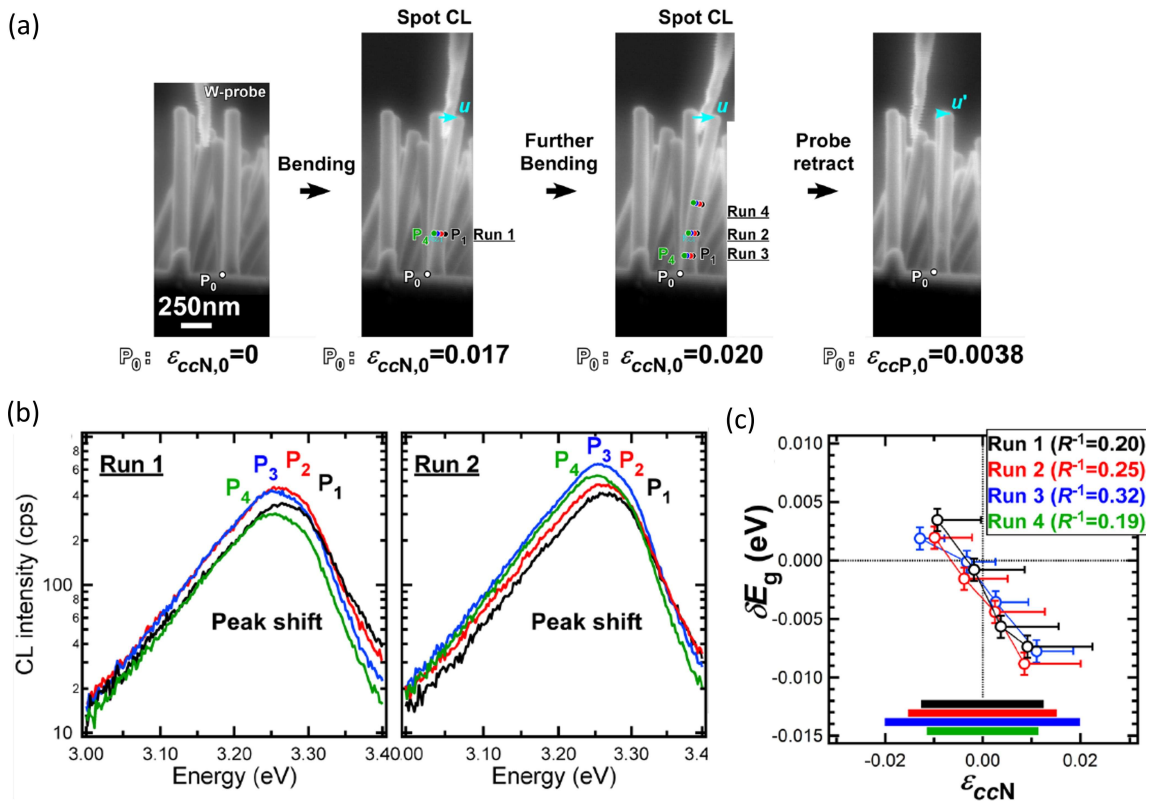
A hajlítási ciklusok során a CL spektrumokat egy adott keresztmetszet mentén $N = 4$ vagy 5 különböző P_k pontban rögzítettük (5.13c ábra). Egy adott $P(s, r)$ pontban a tilossáv-szélesség keresett változása a meghajlított, majd elengedett nanoszál azonos pontjában mérhető szabad exciton energiacsúcs pozíciójának különbségeként adódik:

$$\delta E_g(\varepsilon_{ccN}(R^{-1}, r)) = E_{FX}(\varepsilon_{ccN}(R^{-1}, r)) - E_{FX}^0 \quad (5.17)$$

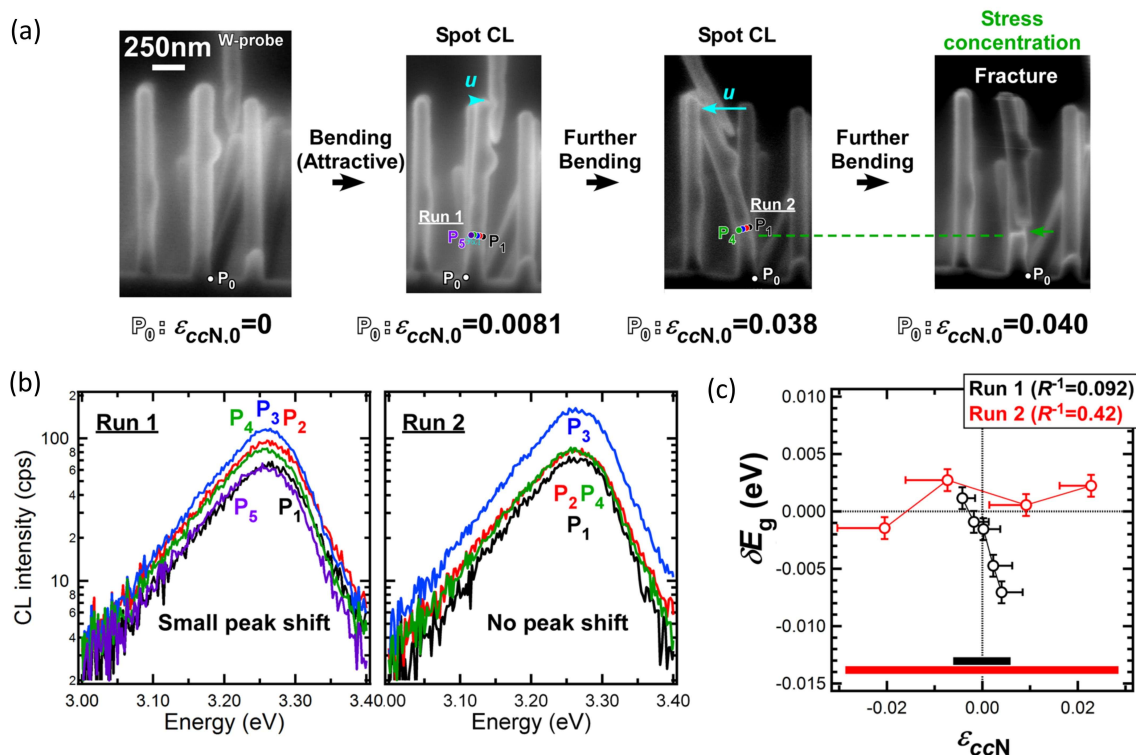
melyben E_{FX}^0 a hajlítás előtt ($\varepsilon_{ccN} = 0$) ugyanabban a pontban felvett Gauss-csúcs helye. A kifejezést az $r = 0$ pont körül Taylor-sorba fejtve:

$$\delta E_g(\varepsilon_{ccN}(R^{-1}, r)) = \delta E_g((\varepsilon_{ccN}(R^{-1}, 0)) + a_{ccN}\varepsilon_{ccN} + O(\varepsilon_{ccN}^2)) \quad (5.18)$$

ahol a sor nulladrendű tagja az exciton energia-alapvonalának eltolódása, első deriváltja pedig a tilos sáv keresett ($a_{cc,N}$) deformációs potenciálja (5.13d ábra).



5.14. ábra. CL spektroszkópia enyhén hajlított nanoszálán. Hajlítási ciklus: érintkezés előtti állapot, hajlítás, erősebb hajlítás és visszaengedés (a). Az első két keresztmetszethez tartozó 4-4 spektrum (b), ill. a négy keresztmetszeten felvett tilossáv-szélesség eltolódását ábrázoló diagram, melyek közül a negyedik profilhoz tartozó részletes pontok hiányoznak a jobb láthatóság kedvéért (c)

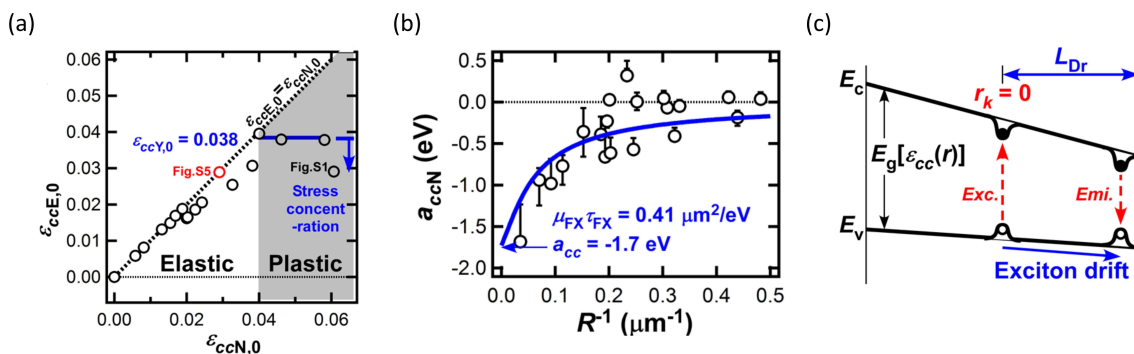


5.15. ábra. CL spektroszkópia erősen hajlított nanoszálán. Hajlítási ciklus: érintkezés előtti állapot, hajlítás, törés előtt közvetlenül, ill. visszaengedés után (a). Jól látható, hogy az erős hajlítás hatására megjelent egy törésvonal és a nanoszál nem áll vissza az eredeti pozícióba. Az első két keresztmetszethez tartozó 4-4 spektrum (b), ill. a két keresztmetszetről készített tilossáv szélesség-eltolódás diagram (c). Szembetűnő, hogy erős deformációnál nincs határozott változás a tilossáv-szélesség értékben, ami a feszültségkoncentrációnak tudható be

Az első kísérletben enyhén meghajlított szálakat vizsgáltunk $\varepsilon_{ccN,0} = 0,017$ (1. kör), ill. $0,020$ (2. kör) maximális deformáció mellett (5.14a ábra). A maradó plasztikus deformáció viszonylag alacsonynak tekinthető ($\varepsilon_{ccN,0} = 0,0038$). Az 1. és 2. körben 4-4 pontban felvett spektrumból (5.14b ábra) látszik, hogy a nanoszál belső felétől a külsőig haladva a szabad exciton emissziós csúcs helye az alacsonyabb energia felé tolódik (vöröseltolódás). Az eredményeket közösen ábrázolva (5.14c ábra) kirajzolódik, hogy $\delta E_g(\varepsilon_{ccN}(R^{-1}, 0))$ értéke enyhén a negatív tartományban van, míg az egyenes meredeksége $\varepsilon_{ccN,0} = 0$ körül –azaz a tilos sáv deformációs potenciálja (a_{ccN})– az 1-4. mérési ciklusban rendre $-0,61$, $-0,57$, $-0,39$, ill. $-0,41$ eV.

Míg egy kismértékű hajlítás ($\varepsilon_{ccN,0} = 0,008$) a második kísérletben is hasonló eredményt hozott (5.15a,b ábra, 1. kör), a nagymértékű deformáció ($\varepsilon_{ccN,0} = 0,040$) a nanoszál töréséhez vezetett (5.15a,b ábra, 2. kör). Közvetlenül a törés előtt ($\varepsilon_{ccN,0} = 0,038$) a nanoszál keresztmetszete mentén már nem látunk vöröseltolódást (5.15c ábra), ami a törési keresztmetszet közelében fellépő feszültségkoncentrációval magyarázható.

A hajlítási kísérletet több nanoszálán elvégezve és rögzítve az u és u' értékeket, statisztikát kaphatunk a rugalmas és képlékeny tartományokra, ill. a kettőt elválasztó rugalmassági határra vonatkozólag. Az összetartozó $\varepsilon_{ccE,0} - \varepsilon_{ccN,0}$ pontpárok ábrázolásával a szakítógörbékhez hasonló diagramot kapunk (5.16a ábra). Mint látható, alacsony deformációk mellett a $\varepsilon_{ccN,0} < 0,020$ tartományban a $\varepsilon_{ccE,0}$ pontok jól illesz-



5.16. ábra. Több nanoszálán végzett hajlítási kísérlet eredményeinek összefoglalása. Elasztikus relatív megnyúlás-értékek a névleges relatív megnyúlás függvényeként ábrázolva, ami alapján a rugalmassági határ $\varepsilon_{ccN,0} = 0,040$ (a). A görbületi sugár különböző értékei esetén meghatározott uniaxiális deformációs potenciálértékek (b) és azok illesztése (kék vonal). Végtelen nagy görbület esetén $a_{ccN} = -1,7\text{eV}$, míg a görbületi sugarat csökkentve a_{ccN} alulról közelíti a nullát. Az excitonok mozgását leíró modell sematikus rajza (c). A deformációs gradiens hatására az excitonon a rekombináció előtt a keskenyebb tilos sávval jellemezhető meghúzott oldal felé sodródnak, ezzel csökkentve látszólag a deformáció okozta tilossáv-változást

kednek az 1:1-es megfeleltetést jelentő rugalmas deformációs egyeneshez (szaggatott vonal). E fölött, a $0,020 < \varepsilon_{ccN,0} < 0,040$ tartományban is még a rugalmas deformáció dominál, viszont egyes nanoszálakhoz tartozó pontok már a vonal alatt helyezkednek el. A jelentős minőségi változás a $\varepsilon_{ccN,0} > 0,040$ tartományban figyelhető meg, ahol $\varepsilon_{ccE,0}$ értéke már nem nő tovább (folytonos kék vonal). A három pontra számított átlag alapján az arányossági határ (yield strain) $\varepsilon_{ccY,0} = 0.038$. Az $\varepsilon_{ccN,0} > 0,040$ deformáció számos esetben a nanoszálak töréséhez vezetett, ezért a törési deformáció (fracture strain) is közel erre az értékre tehető ($\varepsilon_{ccF,0} \approx 0,040$).

Az előző bekezdésben bemutatott kísérlet közben CL spektrumokat is rögzítettünk azonos $s \approx 400$ nm magasságban, de különböző görbületi sugarak mellett. Az 5.16b ábrán jól látható, hogy nagy görbületi sugarak ($R^{-1} \rightarrow 0$) esetén a tilos sáv deformációs potenciáljának értéke felülről tart a $a_{ccN} = -1,7$ eV értékhez, míg erős deformáció –azaz kis görbületi sugár– esetén ez az érték alulról közelíti a 0 eV-hoz. Utóbbi jelenség a szabad exciton sodródásának (drift) tudható be a keskenyebb tilos sáv irányába a deformáció gradiense mentén, azaz a nanoszál összenyomott oldala felől a megnyújtott felé (5.16c ábra). Japán partnerünk, Kentaro Watanabe a jelenség feltárására egy elméleti modellt is megalkotott, melyben a szabad exciton diffúziós paraméter $\mu_{FX}\tau_{FX} = 0,41 \pm 0,08 \mu\text{m}^2\text{eV}^{-1}$ értéknek adódott [157]. A modell segítségével sikerült a pontokat jól illeszteni (5.16b ábra, folytonos kék görbe). Szintén ebben a közleményben tárgyaljuk, hogy a $R^{-1} \rightarrow 0$ határértékben tapasztalt $a_{ccN} = -1,7\text{eV}$ érték jelentős eltérése a fotolumineszcenciával kapott $a_{ccN,PL} = -3,9\text{eV}$ mennyiségtől [158] leginkább az elektronsugár sekély behatolási mélységének, ill. a nanoszál-oldalfal részleges felületi rekonstrukciójának tudható be.

Összefoglalva, a rendezett ZnO nanoszálak egy ideális modellstruktúrát eredményeztek egy új nanospektroszkópai módszer számára. A bemutatott technika segítségével sikerült kimérni a ZnO nanoszálra jellemző tilos sáv deformációs potenciál értékét, ill. a nanoszálra jellemző rugalmassági határt. A módszer más félvezető nanoszálakra is alkalmazható, és segítségével az ε_{ij} ($i, j = x, y, z$) tenzorkomponen-

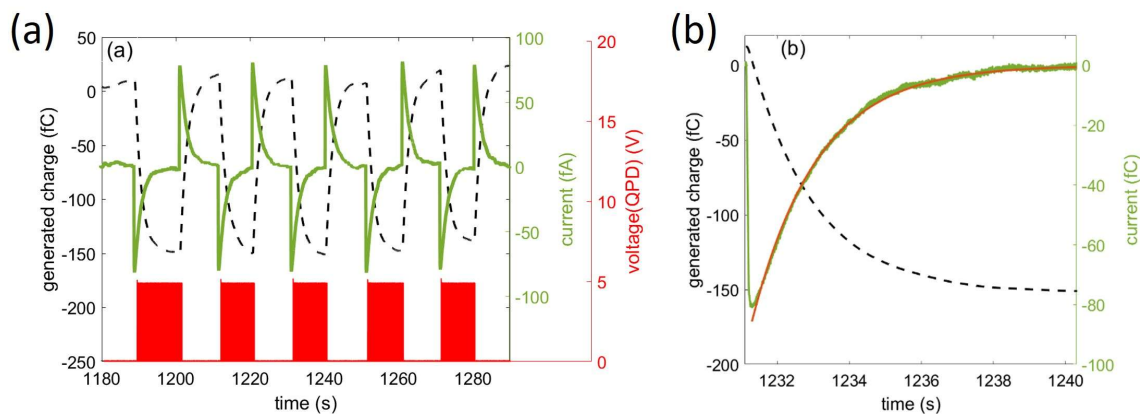
sek hatása egyedileg is vizsgálható a tillossáv-szélességre $E_g(\varepsilon_{ij})$. Mindennek nagy jelentősége lehet a félvezetők vezetési tulajdonságának deformációval való hangolásában (strain engineering), pl. a legmodernebb feszített csatornájú tervezérelt nanoszál tranzisztorok esetében (strained NW MOSFET). Emellett az is kiderült, hogy a NEMS eszközök tervezésénél érdemes számításba venni a plasztikus deformációt a $0,020 < \varepsilon_{ccN,0} < 0,040$ tartományban és fel kell készülni a nanoszálak törésére ennél nagyobb $\varepsilon_{ccN,0}$ hajlítás esetén. Ez a határérték némileg magasabb az AFM-mel mért hajlítási szilárdságnál (5.3. ábra), ami vagy ezeknek a mintáknak a jobb határfelületi minőségével, vagy a kisebb NW térfogattal [159] magyarázható.

5.3. Töltésgeneráció tűszondás nyomás hatására

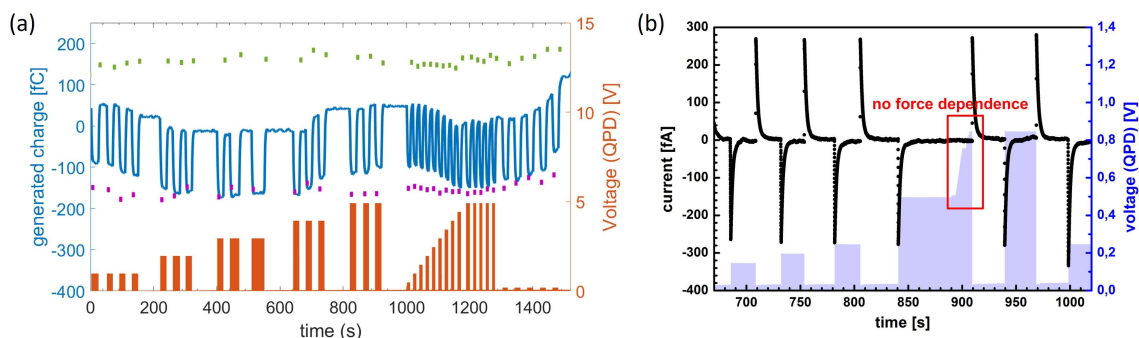
Ebben az alfejezetben szintén a nanoszálak csatolt elektromechanikai tulajdonságai állnak a középpontban, csak ezúttal nem a tillossáv-szélesség változását, hanem a töltésgenerációt vizsgáljuk a mechanikai terhelés hatására. Erre az egyik legelterjedtebb eszköz a pásztázó tűszondás mikroszkóp, melynek használata során a minta felületét fémmel bevont tűszondával érintjük, majd adott pozícióban vagy állandó pásztázás mellett tárjuk fel a minta lokális elektromos, ill. mechanikai tulajdonságai közötti kapcsolatot. Amennyiben az inverz piezoelektromos effektust kihasználva váltófeszültséget kapcsolunk a tűre, akkor az alatta fekvő réteg vagy nanorúd pulzálásának amplitúdójából következtetni tudunk a piezoelektromos állandóra. Bár ezt az ún. piezoválasz-erőmikroszkópiát (PFM: Piezoresponse Force Microscopy) leginkább nagy piezoelektromos állandójú ferroelektromos vékonyrétegek szemcsevizsgálatára szokták használni [160], már a ZnO-dal kapcsolatos munkám kezdetekor jelent meg nanoszálakkal foglalkozó PFM tanulmány [161]. Figyelni kell azonban arra, hogy utóbbi anyagnál különösen hangsúlyos lehet számos zavaró effektus, mint például az elektrosztatikus kölcsönhatás [160], a flexoelektromosság [162] vagy az elektrokémiai deformáció [163].

Mivel a későbbi projektünkben a ZnO nanoszálakat szenzorként használtuk, ezért a direkt piezoelektromos hatás vizsgálata közvetlenebb információt szolgáltat, mint a c tengely irányú d_{33} piezoelektromos tenzorkomponens PFM-mel történő meghatározása. Konkrétabban azt vizsgáltuk, hogy milyen összefüggés van a ZnO mikrorúdra alkalmazott merőleges irányú terhelőerő és a Z. L. Wang csoport munkájából jól ismert töltéskeltés között, illetve hogy valóban a rögzített piezoelektromos töltések kialakulása okozza-e a külső áramkörben tapasztalható tranziens áramot. A méréseket a freiburgi Fraunhofer Intézet csoportja végezte egy AFM berendezéshez csatlakoztatott extrém nagy érzékenyséű (~ 10 aA) potenciasztatikus elektrométerhez (BioLogic). A vizsgálathoz a csoportunk készítette azokat a ZnO mikrorudakat, melyeket a 4.2. alfejezetben már ismertettem (4.9. ábra). Az epitaxiális AZO vezetőre növesztett homogén átmérőjű mikrokristályok ideális mintát szolgáltatottak a merőleges terhelésű elektromechanikai teszthez.

A méréshez a német partnerek egy nagy oldalarányú Pt-val bevont AFM szondát használtak (PPP-EFM, Nanosensors). Az $1\text{ T}\Omega$ belső ellenállással és 25 pF kapacitással jellemezhető nagyérzékenyséű potenciosztátot kételektrodás elektrométer üzemmódban alkalmazták, melynek egyik pólusát az AFM tűhöz, másikat pedig a vezető AZO magréteghez kapcsolták. A mérés során először tapogató üzemmódban lokalizálták a mikrorúdak pozícióját, majd kontaktus üzemmódra átkapcsolva egy tetszőlegesen kiválasztott mikrorúd felületén hajtották végre a terhelési vizsgálatokat. Az alkalmazott erő nagyságáról az AFM fotodetektor jeléből lehetett következtetni,



5.17. ábra. ZnO mikrorudak elektromos válasza periodikus tűszondás mechanikai terhelés hatására. A potenciosztátos elektrométerrel rögzített áram, ill. kumulatív töltés (a), ill. egy ciklus rövidebb időablakban ábrázolva (b). AZ AFM fotodetektoraival rögzített feszültségjel a tű lehajlásával, azaz a merőleges irányú terheléssel arányos ($200 \text{ N}/5\text{V}$)



5.18. ábra. ZnO mikrorudak válasza különböző mértékű ciklikus terhelések (a), ill. cikluson belül változó nyomóerő hatására (b). AZ AFM fotodetektoraival rögzített feszültségjel a tű lehajlásával, azaz a merőleges irányú terheléssel arányos ($200 \text{ N}/5\text{V}$)

5V felett meg megközelítően 200 nN nyomóerőnek. A periodikus (0-200 nN) nyomóterhelésre adott válaszból látható, hogy az AFM tű és a mikrorúd érintkezésének pillanatában egy negatív, míg a mikrorúd elengedése után egy hasonló abszolút értékű pozitív áramtűske jelenik meg (5.17a ábra). Fontos körülmény tehát, hogy a kontaktus minden periódus során egyszer kialakul, ill. egy egyszer megszakad. Mindkét irányú áram exponenciális lecsengést mutat, melynek időállandója néhány szekundum, azaz a berendezés RC mennyiségének nagyságrendjébe esik (5.17b ábra). Az áram idő szerinti integrálásával kapott összes töltés minden periódusban közel azonos nagyságú ($\sim -150 \text{ fC}$; fekete szaggatott vonal).

A következő kísérlet célja a különböző nagyságú és idejű terhelőerőkre adott válasz vizsgálata volt. Mint kiderült, egyik paraméter sem befolyásolta az egy periódusban átfolyt összes töltés nagyságát (5.18a ábra). Az egy periódus alatt mozgatott töltések átlagos mennyisége összenyomás, ill. elengedés hatására $160 \pm 12 \text{ fC}$, ill. $-155 \pm 13 \text{ fC}$ voltak. Amennyiben a kontaktus létrejött, akkor további terheléssel már nem lehetett további töltéseket mozgatni (5.18b ábra pirossal bekeretezett tartomány). Csak a töltés abszolút értéke mutatott egy lassú hullámzást az időben, aminek az eredetét nem sikerült beazonosítani.

A fenti mérési eredmények alapján kijelenthető, hogy a nyomás hatására az áramkörben okozott töltésáramlás mennyisége nem függ a nyomóerő nagyságától. Ez elmentmond az addig elfogadott magyarázatnak, miszerint az áramkörben mérhető töltések áramlását a ZnO felületén kialakuló, a mechanikai feszültséggel arányos lokalizált piezoelektromos töltések mozgatják. Ebben az esetben a töltésmennyiségnek az erővel arányosnak kellett volna lennie. További megerősítésként érdemes kiszámolni, hogy a piezoelektromos hatás mekkora töltésmennyiség áramlásáért lenne felelős. Az F_z nyomóerő hatására indukált piezoelektromos töltések a 2.4. egyenlet alapján:

$$Q_{pz} = P_z A = \frac{F_z (e_{33} - 2\nu e_{31})}{E} \quad (5.19)$$

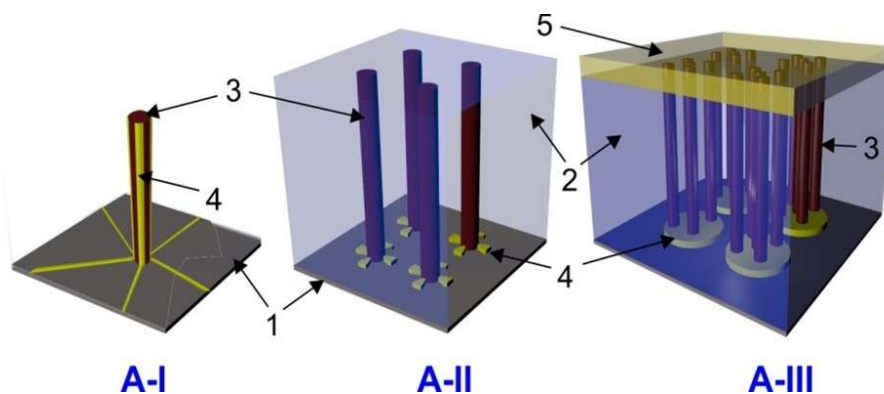
A [164] referenciában szereplő piezoelektromos deformációtenzor komponenseivel számolva ($e_{33} = 0,96 \text{ C/m}^2$, $e_{31} = -0,62 \text{ C/m}^2$) az $F_z = 200 \text{ nN}$ hatására generált piezoelektromos töltések mennyisége $Q = 2,64 \text{ aC}$, ami jó egyezést mutat a projekt-partnerek által végzett COMSOL szimulációval [165]. Ez a számolt töltésmennyiség kb. 50 0000-szer kisebb, mint a mért érték ($\sim 150 \text{ fC}$), ami egy további megerősítés arra vonatkozólag, hogy az áramkörben mozgó töltéseket nem a kötött piezoelektromos töltések vonzzák magukhoz, ill. taszítják. Az általunk közölt tanulmány [166] szerint a generált rögzített töltés az anyag spontán polarizációjának köszönhető. Ennek nagysága már jó egyezést mutat a mért töltésmennyiséggel és a nyomóerőtől való függetlenséget is magyarázza. A javasolt modell szerint a töltések felületi hibahelyeken keresztül töltődnek fel, ill. szűnnek ki. További részletek a tanulmányban olvashatók.

A 6. fejezetben bemutatandó érzékelők szempontjából a legfontosabb konklúzió, hogy valóban mind az érintés, mind az elválasztás hatására töltésáramlás indukálódik az áramkörben, azonban annak mértéke nem függ a nyomóerő nagyságától. Érdemes megjegyezni, hogy az ebben az alfejezetben leírt következtetések időben később születtek meg (2016-2018), mint a következő fejezet alapjául szolgáló PiezoMat projekt céljainak kitűzése (2013). Ez magyarázza, hogy a projekt eredeti elképzelése szerint a nyomóerő nagyságára is következtetni kellett volna, lehetővé téve ezzel az ujjlenyomatok "szürkeárnyalatos" rögzítését. A bemutatott eredmények fényében azonban csak a bináris detektálás (fekete/fehér: nincs érintkezés/van érintkezés) tűnik megvalósíthatónak.

6. fejezet

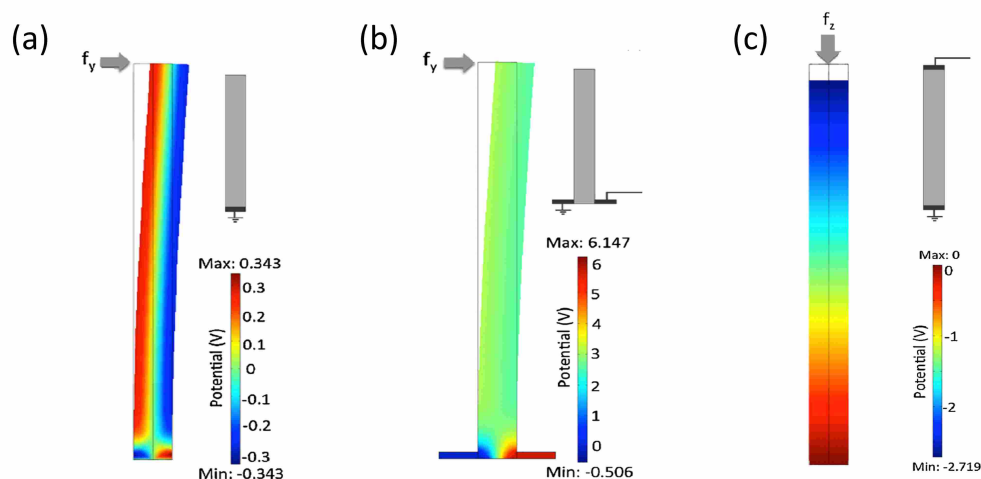
Nanoszál alapú elektromechanikai rendszerek

Az EU-s partnerekkel közösen végzett projekt célja az volt, hogy Si technológiával kompatibilis, nagyfelbontású (>1000) ujjlenyomatérzékelőt hozzunk létre piezoelektromos ZnO nanoszálak felhasználásával. A fő motivációt az jelentette, hogy az akkori ujjlenyomatolvasók nem voltak elég megbízhatóak, ami nagy kockázatot jelent pl. a repülőtereken. Ezért szükség volt egy olyan nagyfelbontású –akár szürkeárnyaltos domborzat rögzítésére is alkalmas– szkenerre, mely nem csak az ujj felületi barázdáit detektálja, hanem az azok között elhelyezkedő pórusokat is. A PiezoMat konzorciumot a francia CEA-Leti vezette, a végfelhasználó a reptéri biztonságtechnika területén piacvezető Safran Morpho csoport volt. A projekt további résztvevői voltak a freiburgi Fraunhofer Intézet (D), a Specific Polymers (F), a Lipcsei Egyetem (D), a Kaunas Egyetem (LT), a Tyndall (IRL) ill. a mi kutatócsoportunk (MFA).



6.1. ábra. A PiezoMat projekt keretében megvalósított három architektúra oldalról kontaktált (A-I), alulról többszörösen kontaktált (A-II), ill. alul-felül kontaktált (A-III) nanoszálakkal. A rajzokon szereplő számok a hordozót (1), a védő polimer mátrixot (2), a nanoszálakat (3), a lokális kontaktus-vezetéseket (4), ill. a közös felső kontaktust (5) jelölik

Az egyik fő kihívást a piezoelektromos nanoszálak elektromos jeleinek összegyűjtése jelenti, mely többféle kontaktálási séma segítségével is megvalósulhat: i) a piezoelektromos nanoszálak oldalsó kontaktálásával; ii) többszörös alsó kontaktálásával; vagy iii) alsó-felső kontaktusok kialakításával. A pályázati konzorcium célul tűzte ki, hogy mindhárom módszert tesztelni fogja, a megvalósítandó A-I, A-II, ill. A-III eszköz architektúrát a 6.1. ábra szemlélteti. A különböző kontaktálási sémák megvalósítá-



6.2. ábra. Az A-I, A-II, ill. A-III architektúrát/kontaktálási sémát inspiráló végelem-szimulációk: oldalirányú hajlítás az alsó oldallap földelésével (a), oldalirányú hajlítás a hordozón oldalról érkező földeléssel (b), axiális összenyomás az alsó oldallap földelésével (c) [167]

sát a nanoszálakon végzett végelem-szimulációk inspirálták. Falconi és társszerzői például azt vizsgálták, hogy az alul befogott és felülről oldalirányban vagy axiálisan terhelt ZnO nanoszálak milyen piezopotenciál-eloszlást okoznak a nanoszálon belül, különböző geometriájú kontaktálás és földelési séma mellett [167]. Az A-I, A-II és A-III architektúrához legközelebb álló eseteket a 6.2. ábra hasonlítja össze. Falconiék szerint, amennyiben a nanoszál a hordozó felől földeljük le és azt oldalirányban hajlítjuk, akkor a nanoszál húzott és összenyomott oldalán, adott magasságtól felfelé egészen a nanoszál végéig egy közel azonos mértékű, de nem túl nagy pozitív és negatív potenciál alakul ki (6.2a ábra), ami a nanoszálak oldalára leválasztott elektródacsíkkal detektálható (A-I). Ezzel szemben amennyiben a nanoszál sikerül egy szigetelő hordozóra növeszteni és alulról több irányból kontaktálni (A-II), akkor például a húzott oldalról történő földeléssel egészen nagy piezopotenciál alakul ki az összenyomott oldalon (6.2b ábra). Míg az A-I és A-II eszköz elsősorban oldalirányú kihajlásra érzékeny, az A-III architektúra z -irányú összenyomással is működésbe hozható. Az A-III esetben a földelés történhet szintén alulról, egy vezető magréteg segítségével (6.1c ábra).

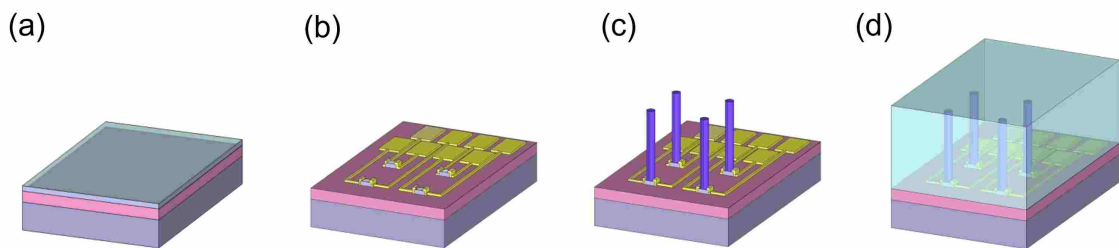
Mindhárom konfiguráció megvalósítása komoly technológiai kihívás, mivel számos szokványostól eltérő lépést igényel. Míg az A-III konfiguráció kísérleti megvalósításáról nem sokkal a pályázat beadása előtt jelent közlemény a Science-ben [88], az A-I és A-II teljesen újak számított. A szeletszintű gyárthatóság szempontjából A-II és A-III konfiguráció tűnik megvalósíthatónak, míg az A-I kontaktálás –mostani ismereteink szerint– csak egyedileg történhet, a minta többlépéses 3D forgatásával, ill. lokális EBAD/IBAD fémleválasztások útján. A PiezoMat projekt során a kutatócsoportom mindhárom eszköz kifejlesztésében részt vett: az A-I elrendezésben mi hoztuk létre a ZnO tömböket a Tyndall számára; az alulról többszörösen radiálisan kontaktált chippek (A-II) a magréteg leválasztáson kívül teljes egészében a mi laborunkban készültek; míg az alsó-felső kontaktusos eszköz esetében a CEA-Leti által készített alapchipeken hoztuk létre a nanoszálakat, a polimerkitöltést, ill. a felső axiális elektródákat. Ráadásul mind az A-II, mind a A-III típusú eszköz karakterizálását is mi végeztük. Ennek megfelelően a következő két alfejezetben az A-II és A-III típusú eszközökről

lesz részletesen szó, míg az A-I-gyel kapcsolatos eredmények a partnerekkel közösen írt publikációban olvashatók [168].

6.1. Alulról kétszeresen kontaktált nanoszálak

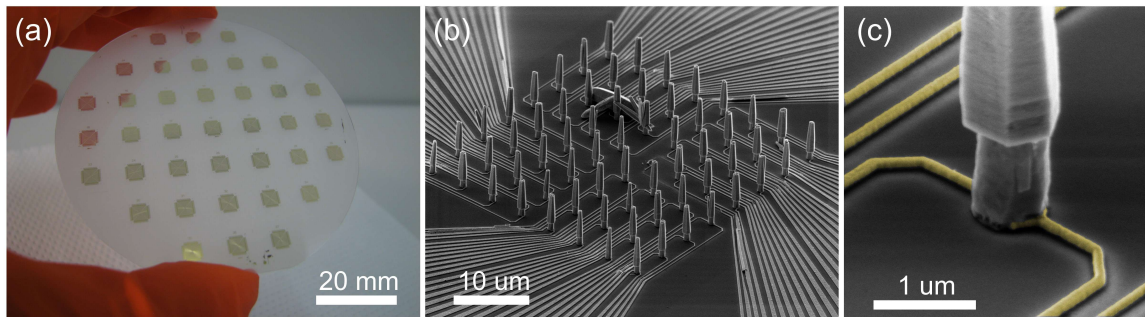
6.1.1. Mintakészítés

A tesztelendő A-II típusú eszköz egy 8×8 db alulról radiálisan kontaktált ZnO nanoszálból vagy nanoszálkötegből álló tapintásérzékelő mátrix volt, melyben az egyes taxelek közötti távolság $5 \mu\text{m}$, ami 5080 dpi laterális felbontásnak felel meg. Az egyszerűség kedvéért a konzorcium a kétszeres alsó kontaktálás mellett döntött a négyszeres helyett, így a nanoszál szenzor elvben kevésbé érzékeny az elektródapár irányára merőleges hajlításra, mint azokkal párhuzamosan. A mintakészítési eljárás különlegessége az volt a legtöbb nanoszálakat tartalmazó technológiával szemben, hogy először készítjük el az alapchiptet a vezetékekkel és utána növesztjük rá a piezoelektromos nanoszálakat alulról-felfelé történő technológiával. A kidolgozott eljárás főbb lépései (6.3. ábra): magréteg leválasztása (ULEI), szigetek visszamarása, alsó elektródák és kontaktus padok elkészítése (MFA), ZnO nanoszálak nedveskémiai növesztése EBL-lel mintázott PMMA maszkon keresztül (MFA), majd a nanoszál mátrix kitöltése polimerrel (Specific Polymers és MFA).



6.3. ábra. Alulról kétszeresen kontaktált piezoelektromos nanoszál mátrix előállításának főbb lépései: magréteg leválasztása (a), szigetek visszamarása, alsó elektródák és kontaktus padok elkészítése többlépéses elektronsugaras litográfiai eljárással (b), ZnO nanoszálak nedveskémiai növesztése (c), nanoszál mátrix kitöltése polimerrel (d)

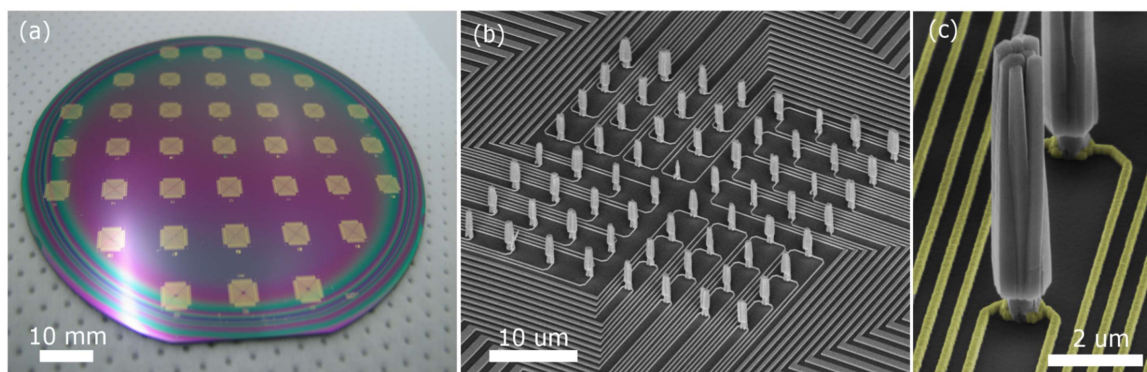
A technológia optimalizálását Lukács István Endre munkatársammal végeztük három fő lépésben: először 10×10 mm-es (0001) zafír lapkákra, majd $3''$ -es zafír szeletre, végül SiO_2 -vel borított $3''$ -es Si szeletre. Ahogy azt a 4.2. fejezetben láttuk, a hordozónak nagy szerepe van a leválasztott magréteg kristálytani tulajdonságai szempontjából. A magrétegek leválasztását projektpartnerünk, a Lipcsei Egyetem (ULEI) végezte. PLD rendszerük különlegessége, hogy viszonylag nagy felületen, akár $3''$ -es szeletméretben is le tudnak választani homogén vastagságú és jó minőségű rétegeket. Mivel a lézerabláció során a hordozót érő plazmafelhő laterális mérete erősen korlátolt, a legtöbb laborban a tipikus átmérő kb. 10-15 mm. Az ő esetükben a homogenitást a minta precíz mozgatásával valósították meg. Bár az XRD mérések alapján a rétegek kristálytani minősége némileg elmaradt a NIMS-ben készített rétegektől, rendezett nanoszálak növesztésére így is alkalmas volt. Hogy minimalizáljuk az intrinzik szabad töltéshordozók árnyékoló hatását, a PLD leválasztás során a réteget a német partnerek Mg hozzáadásával igyekeztek közömbösíteni (0.25 wt%). Az így előállított réteg fajlagos ellenállása $\rho \approx 2 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ volt.



6.4. ábra. Zafírszelet-alapú alsó kontaktusos tapintásérzékelők: 37 alapchipet tartalmazó 3"-es zafír szelet (a), tapintásérzékelő mátrix SEM felvétele a nedveskémiai növesztést követően; az epirétegnek köszönhetően a rudak egykristályok (b). Egy ZnO aktuátor tövének nagy nagyítású SEM felvétele, a sárgával színezett rész a Ti/Au alsó elektródapár (c)

A magrétegen végzett próbanövesztések után megkezdtük a 8×8 -as érzékelő mátrixok megvalósítását. A zafír darabokon végzett előkísérletek után végrehajtottuk az első szeletszintű megmunkálást, melynek során egy szeletre 37 db chip került (6.4a ábra). Az összesen 22 lépésből álló technológia 6 EBL írást tartalmazott, melyek gyakran 50 nm alatti illesztési pontosságot követeltek meg. Az első feladat a magréteg-szigetek kialakítása, ill. a megfelelő illesztőmarkerek elkészítése volt. A fémzés első lépésben a legfinomabb belső elektródamintázattal kezdődött, ezt követte a szélesebb külső fémzés, végül a kontaktus padok kialakítása. Ezután következett a nanorudak szintézise, az F3 táblázatban feltüntetett paraméterek mellett (A-II). Mivel a nedveskémiai növesztésnél a homonukleáció erősen preferált, a magréteg-szigeteket tartalmazó mintára elvileg közvetlenül is növeszthetők lennének a kristályok. Viszont a parazita kristályok a felületet nagy mértékben elszennyeznék, így jobbnak bizonyult egy újabb PMMA alapú maszkoló réteget felvinni és egy újabb EBL lépésben azokban növesztési ablakokat nyitni. A növesztett ZnO rudak az epitaxiális magrétegnek köszönhetően –két kivételtől eltekintve– valóban egykristályok, a magasságuk a 6.4b ábrán bemutatott esetben 5, 7 μm volt. A tervezettnek megfelelően egy-egy oszlop két alsó elektródával kapcsolódik (6.4c ábra). Bár a PMMA maszkréteg sokat javított a minőségen, a képen látható chipre még így is letapadt egy parazita ZnO kristály a PMMA acetonos leoldása közben. Szintén megfigyelhető, hogy az aktív területen kívül néhány vezeték között nem sikerült a lift-off, így ezek az összeköttetések rövidzárhoz vezetnek. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy az EBL rendszer automatikus interferometrikus magasságállítása nem működik megfelelően átlátszó hordozó esetén.

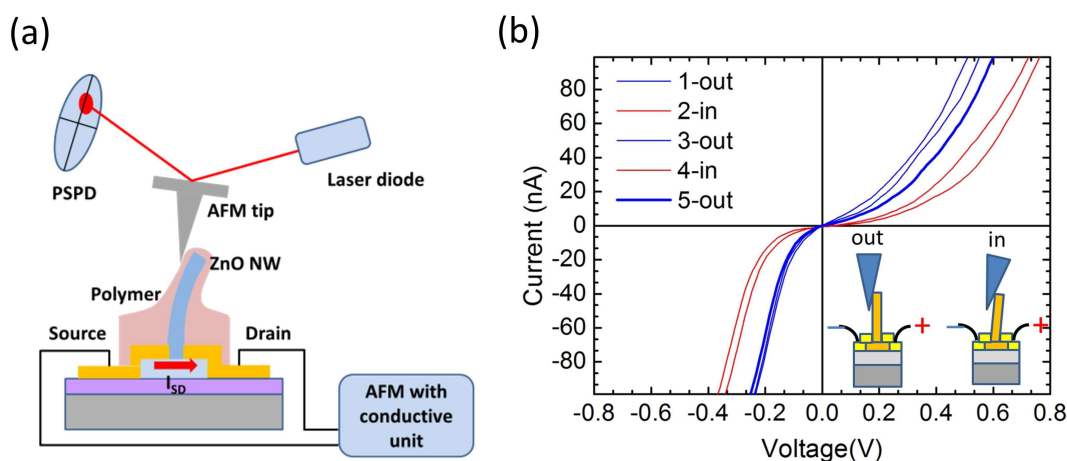
A zafírszelet-alapú technológia fejlesztését idő szűkében nem folytattuk tovább, helyette az eredeti pályázatban vállalt Si-szelet alapú szenzorokra összpontosítottunk. Mivel a ferde mintázatok EBL exponálása nem volt tökéletes, új fémzési mintázatot terveztünk. Az optimalizált technológiával megvalósított, termikus oxiddal borított 3"-es Si szeleten kialakított chipre fotója a 6.5a ábrán látható. Az érzékelő mátrix mind a 64 eleméből nőtt ZnO oszlop, bár ezek már nagyobb geometriai inhomogenitást mutattak, mint a zafír mintán növesztettek (6.5b ábra). Szintén a várakozásnak felel meg, hogy ezek az oszlopok nem egykristályosak, hanem egy „kötegelt” polikristályos szerkezetet alkotnak (6.5c ábra). A javított szögletesebb mintázatnak és az átlátszatlan hordozónak köszönhetően rövidzár nem volt megfigyelhető, így a minta készen állt az elektromechanikai minősítésre.



6.5. ábra. Si-szelet-alapú alsó kontaktusos tapintásérzékelők: 37 alapchipt tartalmazó 3"-es Si szelet (a), tapintásérzékelő mátrix SEM felvétele a nedveskémiai növesztést követően (b); két taxel nagy nagyítású SEM képe (c). A sárgával színezett rész a Ti/Au alsó elektródapár. Az erősen textúrált, de polikristályos magrétegből növesztett rudak szintén polikristályosak

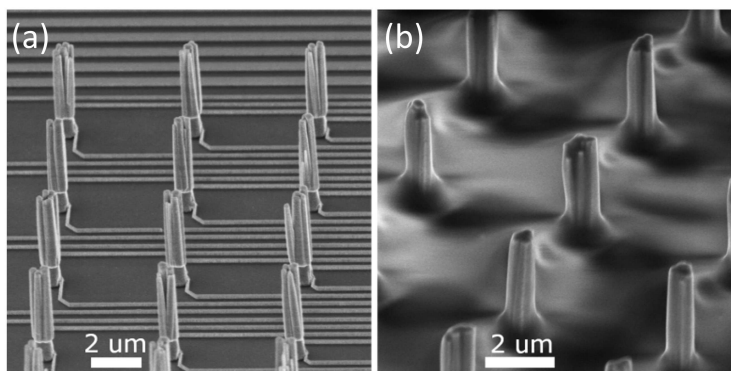
6.1.2. Karakterizáció

A végeelem-szimulációk tanulsága szerint az alulról kétszeresen kontaktált eszköz leginkább a laterális terhelésre érzékeny, ezért a karakterizáláshoz érdemes egy olyan módszert alkalmazni, mellyel ez a terhelés megfelelő pontossággal beállítható. A választásunk itt is az AFM-re esett, mellyel egyszerre rögzíthetjük a minta pozícióját, a nanoszál hegyére ható laterális terhelést, ill. a vizsgált taxel elektromos jelét az AFM vezetőképességet mérő egységének (c-AFM: Conductive AFM) használatával (6.6a ábra). Mivel az integrált ZnO oszlopok laterális erő hatására –elsősorban az alsó befogási pontban– könnyen töredeznek, az AFM-es elektromechanikai vizsgálat előtt a nanoszál mátrixokat egy vékony PMMA réteggel borítottuk be (6.7. ábra). Fontos szempont volt, hogy ez a bevonat ne töltsen fel teljesen a szálak közötti tér részt, hogy az AFM szonda hegye a szálak közé férjen, lehetővé téve ezáltal a tisztán laterális irányú terhelést.

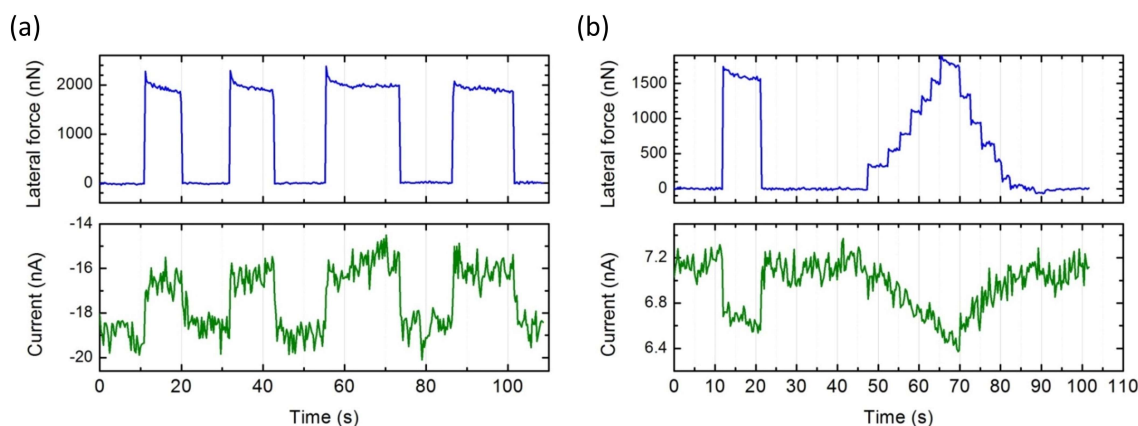


6.6. ábra. Az AFM alapú hajlítási kísérlet sematikus vázlatja (a), ill. az áram-feszültség változása ciklikus hajlítások és elengedések során (b)

A mérés előtti utolsó lépés az AFM szonda (Multi75E-G, Budget Sensor) laterális jelének kalibrálása volt, amihez ezúttal nem az 5.1.2. alfejezetben bemutatott diamág-



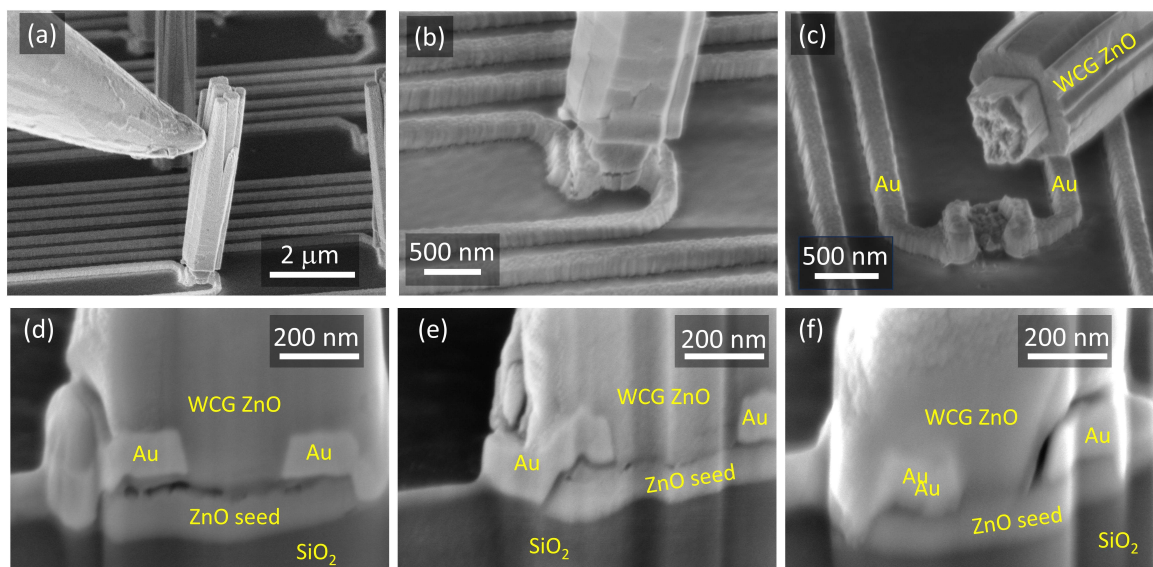
6.7. ábra. Alulról kétszeresen kontaktált ZnO nanoszálak SEM képe a polimeres bevonás előtt (a) és után (b)



6.8. ábra. Az AFM mérőtűn mért laterális erő, ill. adott előfeszítés ($V_{bias}=0,2$ V) mellett mérhető áramerősség változása több diszkrét hajlítási ciklusban (a), valamint egy másik szálon egy diszkrét hajlítást követő folytonosan változó mértékű laterális terhelés hatására ($V_{bias}=0,2$ V) (b). Az aktív taxelek rendkívül érzékenyek a laterális hajlításra

neses rugót használtuk, hanem egy előzőleg hajlításra kalibrált ($k_{ref} = 0,435$ N/m) és függőlegesen befogott referenciaszondát. A kalibrálás közben a mérendő torziós tű hegyét először az ismert rugóállandójú referenciaszonda végéhez érintettük hátulról, majd a mintatartó periodikus mozgásával a két tű egymásnak nyomtuk. Mivel a kalibráló tű normális irányban nagyságrendekkel puhább, mint a kalibrálandó tű torziós üzemmódban, ezért a két rugó között fellépő erő jól közelíthető a $F = k_{ref}\Delta Y_{ref} \approx k_{AFM}^{lat}\Delta Y_{stage}$ képlettel. Így az F függvényében ábrázolt L_f jel mereedsége éppen a keresett konverziós állandót fogja szolgáltatni nekünk.

A nanoszál mátrix karakterizálásához a chipet egy kisméretű nyomtatott áramköri lapra ragasztottuk és a 64 érzékelő elemből 8-at huzalkötözővel kikötöttünk. A hajlítási kísérleteket először egy kopogtató üzemmódú méréssel kezdtük, hogy laterálisan lokalizálni tudjuk a mérendő nanoszál helyét, majd visszaemeltük a tűt. Ezután kikapcsolt visszacsatolás mellett, folyamatos vízszintes irányú pásztázás mellett fokozatosan süllyeszteni kezdtük azt. Ezt mindaddig folytattuk, amíg nem jelent meg változás a laterális jelben. A laterális jel megjelenése a vízszintesen mozgó tűhegy és a nanoszál közötti kontaktus kialakulását jelzi. A kiválasztott hajlítási programmal párhuzamosan szintén rögzítettük az elektromos jeleket az AFM vezetőképességi



6.9. ábra. Integrált ZnO kristályok hajlítása SEM mikromanipulátorral (a-c). A FIB bemetszést követő nagy nagyítású SEM felvételen látszik, hogy gyakoriak a mikrorépedések a magréteg és a növesztett kristály közötti átmeneteken, ill. az alsó fémkontaktusok környékén. Ezek a mikrorépedések lehetnek felelősek a gyakran előforduló törésért, ill. bizonyos taxelek érzéketlenségéért

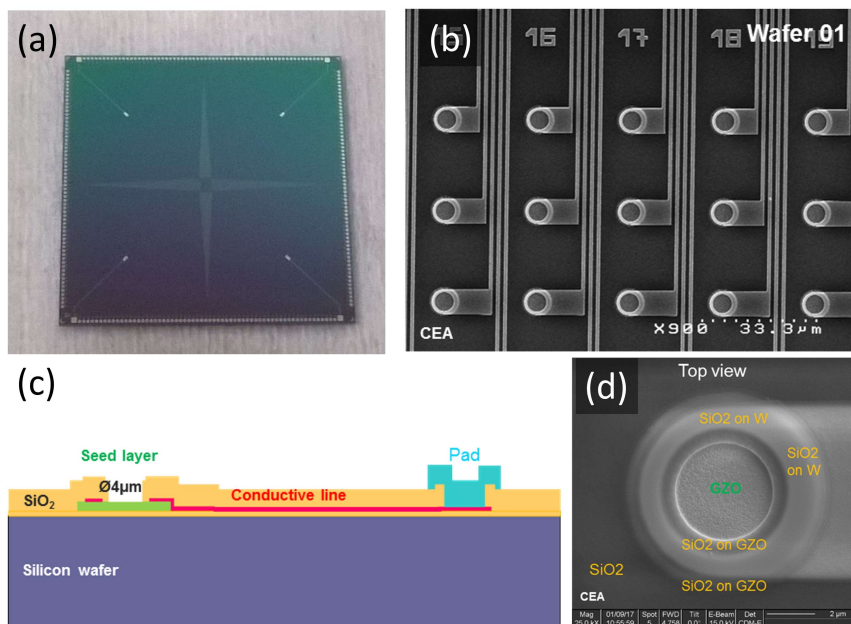
moduljának felhasználásával. Itt több mérési módszert is kipróbáltunk. Első körben arra voltunk kíváncsiak, hogyan változik az eszköz I-V karakterisztikája adott laterális erővel történő hajlítás hatására. A 6.6b ábrán látható, hogy az erősen nemlineáris I-V görbék jelentősen és viszonylag reprodukálhatóan változtak az első és második $1.1 \mu\text{N}$ nagyságú hajlítás hatására. A második kísérletben $V_{bias} = 0,2 \text{ V}$ előfeszítést alkalmaztunk az alsó elektródákra és ezzel párhuzamosan rögzítettük a különböző hajlítások melletti laterális erő és áramerősség-értékeket. A mérés tanulsága szerint az áramerősség változása jól követte a laterális erő profilját és jelentős áramerősségváltozás volt tapasztalható $1,5\text{-}2,0 \mu\text{N}$ laterális hajlítási erő hatására (6.8a ábra). Sőt, bizonyos esetekben a folyamatosan változó erőprofil hasonló időbeli lefutású változást eredményezett az áram erősségében $V_{bias} = 0,5 \text{ V}$ mellett (6.8b ábra), lehetővé téve ezáltal a „szürkeárnyalatos” tapintásérzékelést.

Bár ezzel a méréssel elsőként sikerült demonstrálni ezt a fajta tapintásérzékelési elvet, a 64-es mátrix számos eleme érzéketlen volt a hajlításra, így a tervezett 5080 dpi tapintásérzékelést ezzel az eszközzel nem sikerült demonstrálni. A ZnO mátrix oszlopok mechanikai tulajdonságát SEM mikromanipulátorral is vizsgáltuk és gyakran tapasztaltuk az oszlopok törését már nagyon kismértékű hajlítás hatására (6.9a-c ábra). A nagyobb nagyítású képeken látszik (6.9d-f), hogy az oszlopok tövével már a hajlítások előtt is gyakran jelen vannak mikrorépedések vagy a magréteg és növesztett ZnO között, vagy a fém-ZnO átmeneteken. Ezek a mikrorépedések amellet, hogy törésekhez vezethetnek, a taxel érzéketlenségét is eredményezhetik, hiszen a hajlítás okozta deformáció nem eredményez kellő mechanikai feszültséget a két kontaktus körül.

6.2. Alul-felül kontaktált nanoszálak

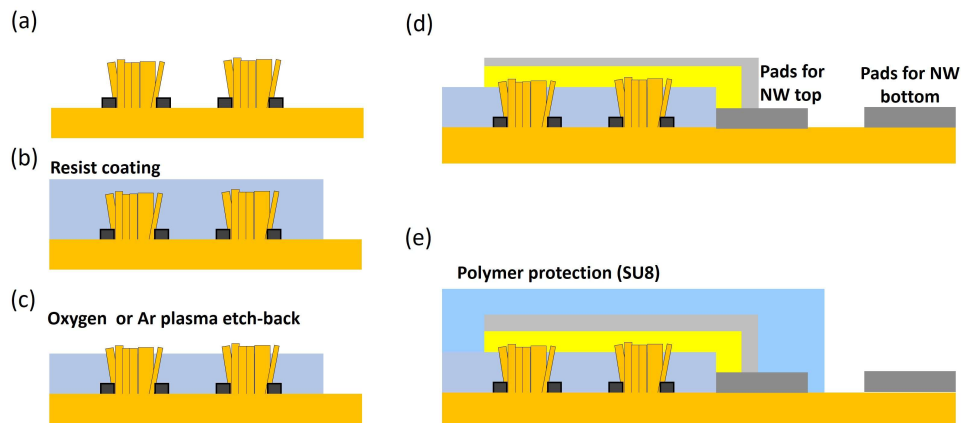
6.2.1. Mintakészítés

A növesztési próbakísérleteket követően a 43 chipet tartalmazó 8"-es Si alapszeletek a CEA-Letiben készültek. A chippek (6.10a ábra) közepén, egy 225 μm x 625 μm -es téglalap alakú területen 10x25 db CVD-vel leválasztott, Ga-mal erősen adalékolt polikristályos ZnO (GZO) korong helyezkedik el (6.10b ábra). A taxelek közötti távolság 25 μm , ami 1000 dpi laterális felbontásnak felel meg. A 8 μm átmérőjű, jól vezető GZO szigeteknek (6.10d ábra) két szerepe van: egyfelől biztosítják az alsó, ohmos kontaktust; másfelől növekedési magot szolgáltatnak a ZnO nanoszálak számára. A GZO korongok mindegyike W vezetőekkel kapcsolódik a chip szélén elhelyezkedő egyedi Al/Cu padekhez (6.10c ábra). A GZO korongok és a hozzájuk tartozó vezeték alulról egy SiO_2 köztes réteggel vannak elszigetelve a Si alapszelettől. A szeletet felülről szintén egy passzíváló SiO_2 réteg borítja, mely csak a 4 μm átmérőjű növesztési ablakokban, a felső fémezés kivezetésére fenntartott 4 közbenső, ill. 250 külső kontaktus padnél van kinyitva. Ezeket a szeleteket fóliára ragasztva, chipfűrésszel darabolva kaptuk meg a francia partnertől a további mintakészítési lépések elvégzésére. A mi laborunkban optimalizált technológia lépései a következők voltak: nanoszál kötegek növesztése, nanoszálak kitöltése polimerrel, a polimer réteg részleges visszamarása a felső kontaktálás céljából, Schottky típusú átmenetet biztosító kontaktusok leválasztása, majd polimer védőréteg felvitele (6.11. ábra). A kitöltő polimer elsődleges szerepe –csakúgy, mint az A-II architektúra esetén– a mechanikai védelem volt.



6.10. ábra. A francia CEA-Leti által gyártott A-III típusú alapchip fotója (a); 3×5 taxelről készült SEM kép (b); a struktúra keresztmetszeti rétegszerkezete (c); ill. egy taxelről készült nagy nagyítású SEM felvétel a fontosabb anyagok feltüntetésével (d)

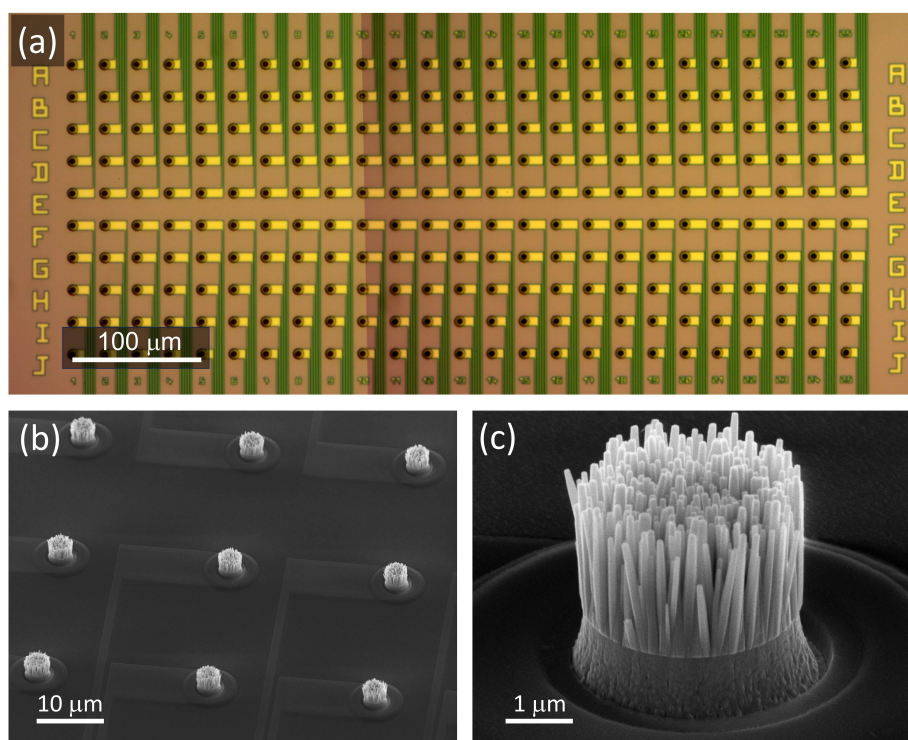
A növesztésnél a legfőbb kihívást a nanoszálak orientálása jelentette. Mivel a szigetelő felületen CVD technikával létrehozott polikristályos GZO magréteg csak gyenge c -tengelyű orientáltságot mutat, a 4.2. alfejezetben ismertetett –kristálytani orientáció alapuló– módszer önmagában nem volt elégséges. Ezért ezt egy olyan maszk-rétegen alapuló geometriai irányítással egészítettük ki, melynek során egy viszonylag



6.11. ábra. Alul-felül kontaktált integrált ZnO nanoszálak előállításának főbb lépései: területszelktív nedveskémiai növesztés polikristályos ZnO magrétegből (a), polimer kitöltés (b), polimer visszamarás oxigénplazmában (c), felső kontaktus leválasztása (d), SU8 védőbevonat felvitele szeletcentrifugával (e)

vastag, két lépésben felpörgetett (2×500 nm) PMMA rezisztrétegben hoztunk létre visszahajló előhívási profilt. A magréteg ablakból laposabb szögben induló nanoszálak így vagy egymást akadályozták a növekedésben, vagy a szélső területről kifelé induló kristályok elakadtak a korong alakú rezisztalák oldalfalában. Az optimalizált eljárással sikerült mind a 250 ablakból egy közel merőleges orientáltágú és kismértékben széttartó ZnO nanoszál köteget kapni (6.12b ábra). A többlépéses tisztítási lépéseknek köszönhetően az aktív mátrix mentes volt a parazita kristályoktól (6.12a ábra). A kehely formájú nanoszálkötegek tipikus magasságát 3,5 μm -re állítottuk be az F3 táblázatban részletezett növesztési paraméterek alkalmazásával (A-III). A nagy nagyítású SEM felvételen jól elkülöníthető egymástól a rezisztalákba beszorítva növesztett összetömörödött talp és a felette szabadon növvő nanoszálaktól (6.12c ábra).

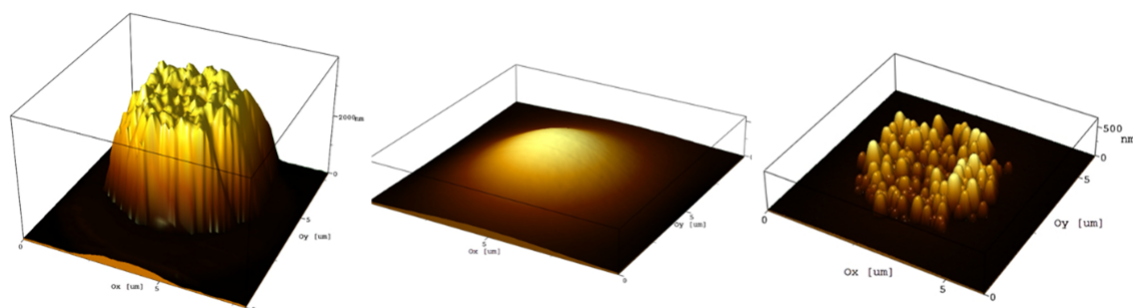
A növesztést egy pontos beállításokat igénylő folyamat követte: a nanoszálak kitöltése, ill. az azt követő részleges visszamarás. Túl rövid visszamarás azt eredményezheti, hogy a felső kontaktus részlegesen vagy teljes mértékben el van szigetelve a ZnO nanoszálaktól. Túl hosszú visszamarás eredményeként a felső fémezés a nanoszálakat kikerülve, közvetlenül az erősen vezető magréteggel kerülhet érintkezésbe, ami rövidzárhoz vezethet. Szintén fontos, hogy a nanoszálak hegye ne roncsolódjon, ami a jó minőségű egyenirányító fém/ZnO átmenet (Schottky-kontaktus) egyik szükséges feltétele. Az optimalizáció első lépéseként Nguyen Quoc Khánh munkatársammal egy epoxi alapú negatív fotoreziszt anyagot (SU8, Microresist) teszteltünk. A SU8 tisztán oxigénplazmás visszamarása szivacsos szerkezetet eredményezett, mely egy utólagos Ar^+ ionos marással ugyan eltávolítható volt, a fizikai marás hatására azonban ohmos kontaktus jött létre a felső Au elektróda és a ZnO nanoszálak között. Célunk tehát egy olyan visszamarási eljárás volt, mellyel nem módosítjuk a ZnO nanoszálak hegyének felületét. Erre jelentett megoldást a S1818 típusú pozitív fotoreziszt (Microresist), mely oxigénplazmában marható vissza. Ennek két előnye is van a negatív reziszttel szemben: egyfelől a marási front jól definiált, azaz nem szivacsos, így annak szintje AFM-mel jól követhető; másfelől az oxigénplazmás kezelés a nanoszálak felületének közelében csökkenti az oxigén vakanciák sűrűségét, javítva ezzel a ZnO/fém átmenet egyenirányító jellegét (2.4. alfejezet) a SEAL részleges vagy teljes eltüntetésével. A kitöltési/visszamarási folyamat három jellegzetes állapota jól követhető az AFM eredmények 3D ábrázolásával (6.13. ábra): nanoszálköteg kitöltés előtt (a), kitöltés után



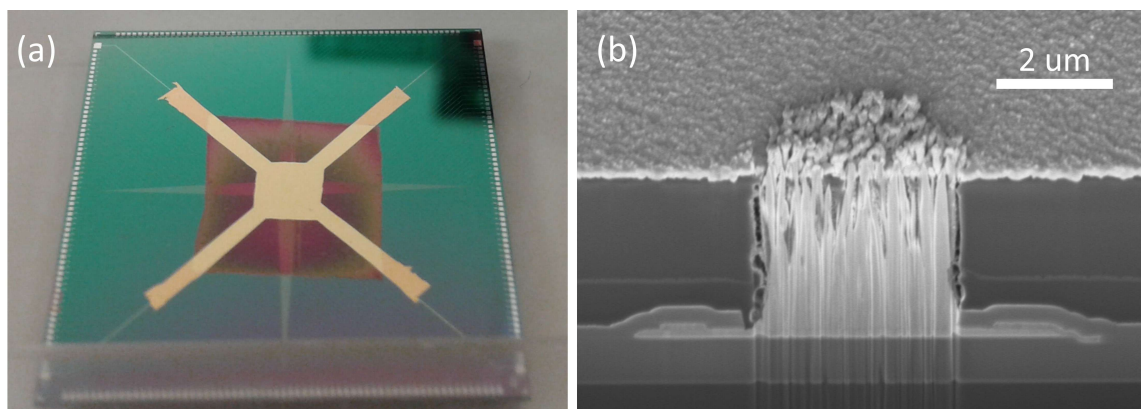
6.12. ábra. Polikristályos ZnO taxelek közvetlenül a nedveskémiai növesztés után: a 10×25 -ös mátrix tömb átnézeti fotója (a), 3×3 elemről készült SEM kép (b), ill. egy taxelről készült nagy nagyítású SEM felvétel (c)

(b) és a visszamarás eredményeként (c). Látható, hogy az utolsó lépés után a ZnO nanoszálak hozzáférhetővé válnak a felső kontaktus számára.

A visszamarást egy 250 nm vastag Au felső elektróda leválasztása követte egy kézzel készített, kereszt alakú alufólia stencilmaszkon keresztül (6.14a ábrán). Az X alakú geometria célja, hogy a felső fémezést levezessük a chipen lévő 4 padhez. A FIB-es bevágás után készített SEM vizsgálat alapján a visszamarás mértéke éppen megfelelő, azaz nem látszik nyoma visszamaradt rezisztnek a felső kontaktus és a ZnO nanoszálak között, viszont maradt elegendő polimer a kontaktus alatt (6.14b ábra). A technológia sok esetben egy felső SU8 védőréteg felvitelével zárult, mely a nyomástereszték során védte a felső fémezést.



6.13. ábra. Nanoszál taxel 3D AFM képe kitöltés előtt (a), pozitív fotoreziszttes (S1818) kitöltés után (b), ill. oxigénplazmás marást követően (c). A folyamat végén mutatkozó hegyes csúcsok polimertől mentes szálvégeket sejtetnek



6.14. ábra. Az elkészült, alul-felül kontaktált tapintásérzékelő chipről készült fotó (a). A piros színű négyzet a visszamaradt S1818 fotoreziszt, míg az arany kereszt az alufóliás stencilmaszkon keresztül leválasztott felső elektróda, mely a négy szárán keresztül kapcsolódik a megfelelő kontaktus padokhoz. Egy FIB-bel bemetszett taxel SEM képe, mely nem mutat visszamaradt polimert a ZnO nanoszál és a felső elektróda között (b)

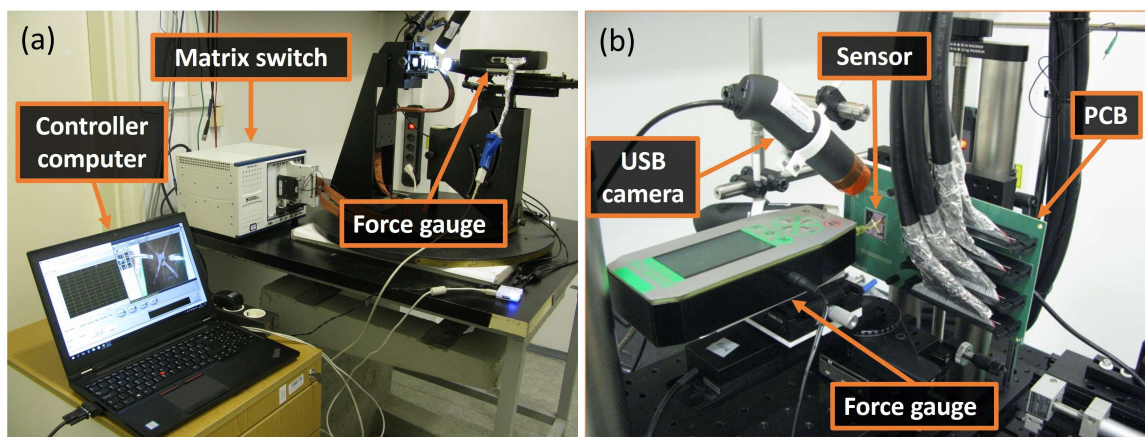
6.2.2. Karakterizáció

A chipek elektromechanikai karakterizálását a Radó János kollégám által épített mérőrendszerrel végeztük, melynek főbb egységei: számítógép egy LabView alapú vezérlőszoftverrel, programozható mátrixkapcsoló (PXI, National Instruments) SMU kártyával kiegészítve, USB mikroszkóp, goniométer asztal, kalibrált erőmérő szenzor (Andilog) szerelt nyomószerző, ill. a vizsgált nyomtatott áramköri lapra szerelt tapintásérzékelő szenzor (6.15. ábra). Mérés közben a felső Schottky-elektróda került a föld potenciálra és minden egyes taxel alsó kivezetése egy szalagkábel éren keresztül csatlakozott a mátrixkapcsolóhoz. A chipek eleinte 128, majd 250 kivezetést tartalmazó nyomtatott áramköri lapra lettek huzalozva (wire bonding).

Az első lépés az egyes taxelek áramerősség-feszültség karakterisztikájának ellenőrzése volt. Míg a SU8 negatív lakkal készült minták a fent említett felületi roncsolás hatására lineáris I-V karakterisztikát mutattak, a SU8 pozitív rezisztív technológia határozott egyenirányító görbét eredményezett (6.16a ábra). A szemilogaritmikusan ábrázolt nyitóirányú karakterisztika lineáris szakaszának illesztésével a 2.10. egyenlet felhasználásával mind az idealitási tényező ($\eta=2,65$), mind a telítési áramerősség (I_S) meghatározható volt. Utóbbiból az 2.9 egyenlet átalakításával adódik:

$$\Phi_B = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{A A^* T^2}{I_S}\right), \quad (6.1)$$

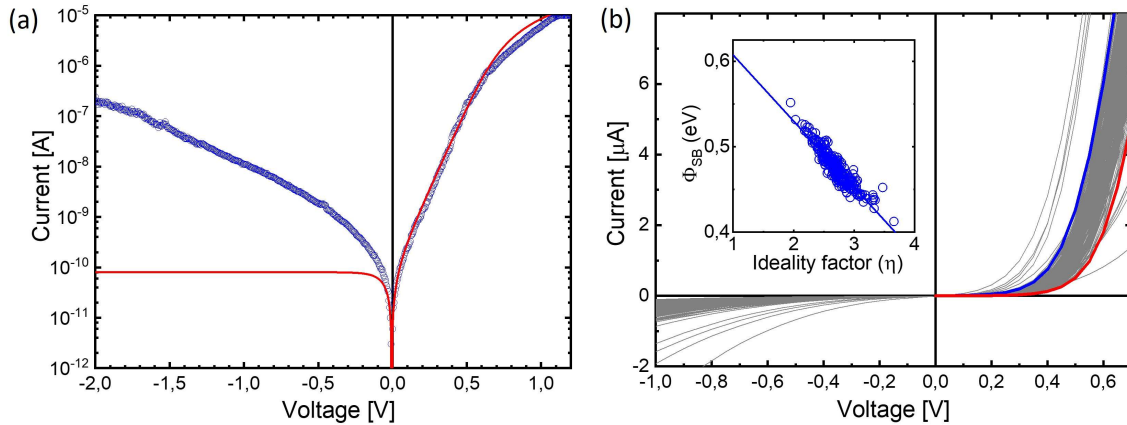
ami alapján a bemutatott taxelen $\Phi_B=0,55$ eV, amennyiben a kontaktus felületét a 6.14b ábrából kiindulva első közelítésben $A \approx 10^{-7}$ cm²-nek becsüljük. (Ennek elfogadhatóságáról később még lesz szó.) Jól látható, hogy az áramerősség a magasabb feszültségtartományban ($V = 0,5 - 1$ V) az exponenciálisnál lényegesen lassabb növekedést mutat, ami a soros ellenállás hatásának tudható be. A 2.10. implicit egyenlet numerikus megoldásával, ill. R_s nyitóoldali illesztésével (27 k Ω) adódott a 6.16a ábrán látható piros folytonos vonal. Az egyezés a mért görbével a nyitó oldalon elfogadhatónak tekinthető, további javulás csak a modell további bővítésével érhető el, pl. egy párhuzamos söntellenállás beiktatásával. A záróirányú oldalon tapasztalható jelentős eltérés a konstans telítési áramhoz képest szokásosnak mondható [57], részletesebb tárgyalás pl. a [169] referenciában olvasható.



6.15. ábra. Az A-III típusú tapintásérzékelő chipek validálására szolgáló mérési összeállítás: számítógép LabView alapú vezérlőszoftverrel, programozható mátrixkapcsoló forrás-mérő (SMU) kártyával kiegészítve, USB mikroszkóp, goniométer asztalra helyezett kalibrált erőmérő szenzor nyomószerszámmal ellátva, ill. a vizsgált nyomtatott áramköri lapra szerelt tapintásérzékelő szenzor, melynek pozíciója egy motorizált X-Y asztal segítségével állítható be

Ezután következett a teljes tömb elektromos jellemzése a gyors mátrixkapcsoló és az SMU segítségével. A technológiai optimalizáció során számos chipet teszteltünk. Az egyik legjobban sikerült mintán kevesebb mint 9 s alatt sikerült mind a 250 taxelről I - V görbét rögzíteni, melyek közül csak 5 mutatott szakadást, a többi egyenirányító viselkedést (6.16b ábra). Ráadásul ezek közül 240 mátrixelem nyitófeszültsége egy keskeny tartományba esett (kék és piros szimulált görbékkel határolt terület), melyeken részletesebb analízist végeztem Matlab segítségével. A görbék szemilogaritmikus ábrázolásakor kiderült, hogy a lineáris szakasz határai némi szórást mutatnak, ezért az automatikus illesztéshez egy keskeny –de a linearitást tekintve átfedő– előfeszítési tartományt ($V = 0,25 - 0,35$ V) választottam. A 240 meredekségből számolt idealitási tényező $\eta = 2,71 \pm 0,26$ -nak adódott. Az $R_S = 10$ k Ω ellenállás egységesen alkalmazható volt ezekre a görbékre. Hasonlóan a korábbihoz, itt is lehetőség volt először a telítési áramerősségek egyedi meghatározására, majd azokból a SBH számítására (6.1 egyenlet; $\Phi_B = 0,475 \pm 0,02$ eV). Ez az érték viszonylag alacsonynak tűnik az 2.4. alfejezetben említett ZnO/fém Schottky-kontaktusokra jellemző 0,6–0,8 eV-hoz képest.

Érdekes a Schmitsdorf és társai által alkalmazott eljárást [54] követve részletesebben megvizsgálni a Φ_B és η értékek közötti, egyedi eszközökre jellemző összefüggést. Csakúgy, mint több más tanulmányban [56], a nagyobb statisztikára feltárt kapcsolat itt is erősen lineáris (6.16b beillesztett ábra). Mivel az idealitási faktor nagysága Φ_B laterális inhomogenitását jellemzi, a pontokra egyenest fektetve és azt az $\eta = 1$ helyre extrapolálva a laterálisan homogén, hipotetikus kontaktusra jellemző $\Phi_{B-hom} = 0,61$ eV adódik, ami viszont már éppen beleesik a vékonyrétegekre jellemző tartományba. A valódi kontaktusunk azonban erős közelítéssel sem tekinthető laterálisan homogénnek, sem morfológia, sem felületi polaritás szempontjából. Előbbinek köszönhetően a Φ_B számításához használt A kontaktusterület értéke erősen megkérdőjelezhető. Pontosabb becsléshez egyfelől figyelembe kellene venni a polimerből kitüremkedő nanoszálak okozta felületi durvaságot, ami A értékét jelentősen növelheti, másfelől a nanoszálak közötti szigetelő polimer kitöltési állandóját, ami

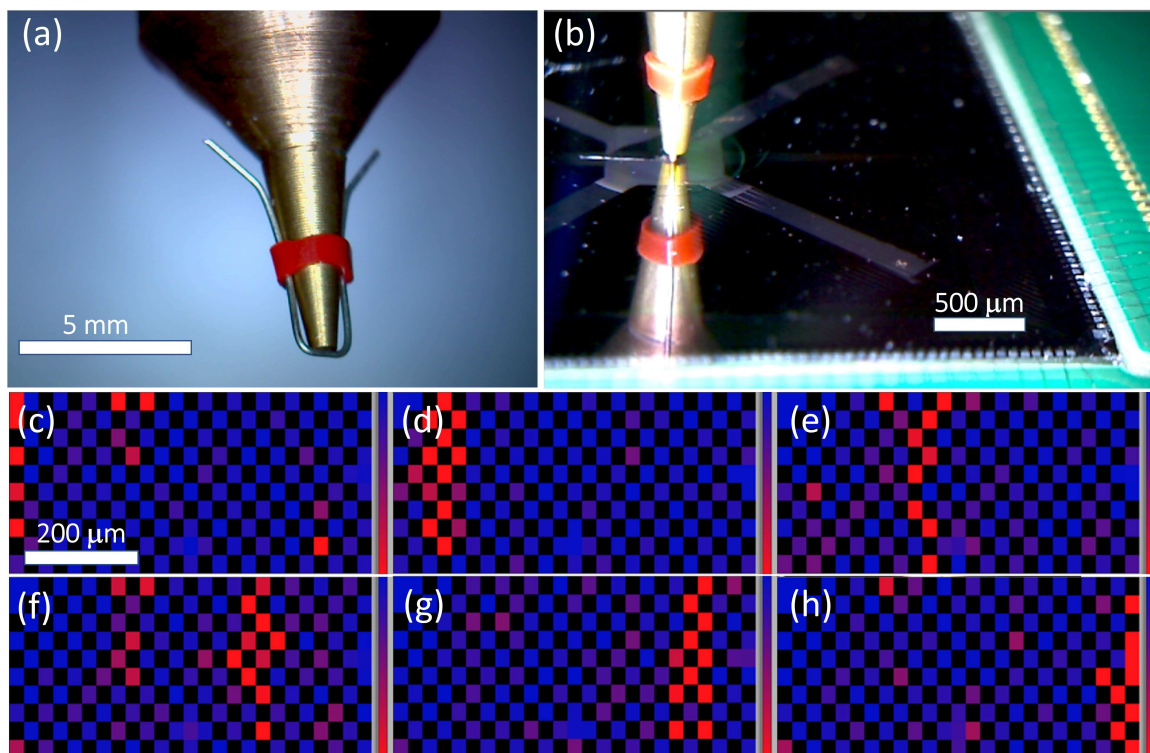


6.16. ábra. Egy tetszőlegesen kiválasztott mátrixelemen felvett áramerősség-feszültség (I - V) karakterisztika (kék körök), ill. a nyitóoldali görbére illesztett modell alapján számolt görbe (piros vonal) (a). A 250 taxelből álló teljes mátrixon felvett I - V görbék, melyek 95%-a egységes egyenirányító karakterisztikát mutat (b). A 240 görbéből számolt Schottky-gát-magasság (Φ_B) az idealitási faktor (η) függvényében ábrázolva (b beillesztett ábra). A Φ_B lineáris függvényrel $\eta=1$ helyre extrapolált értéke az ideálisnak tekinthető $\Phi_{B-hom} = 0,61$ eV-ot mutatja

viszont az A érték csökkenését okozhatja. Mi erre a feladatra a pontos értékek hiányában nem vállalkoztunk, így ez némi bizonytalanságot okozhat a fent említett Φ_B értékek abszolút értékében. Jelentősen csökkenti a bizonytalanság mértékét azonban, hogy a számolásnál A természetes alapú logaritmusát kell venni (6.1. egyenlet). A másik említett tényező, ami viszont Φ_B szórását, és ezzel együtt η -t is növeli, az a nanoszálak hegyének különböző polaritása, amelynek következtében az elektronok termoemissziós injektálásáért felelős fémréteg egyaránt érintkezik a poláros felső (c -sík) és apoláros oldalsó (m -sík) felületekkel. A nanoszálakra kapott paramétereket érdemes volna összehasonlítani az irodalmi adatokkal is, viszont az a munkánkkal legnagyobb hasonlóságot mutató tanulmányból [88] nem derül ki, hogy a két szembe fordított Schottky-átmenettel jellemzett tapintásérzékelő mátrixelemekre hogyan tudták meghatározni az η és Φ_B értékeket. Egy másik nagy különbség a mi tapasztalatainkhoz képest, hogy a cikk szerzőinek a SU8 visszamarása nem eredményezett lineáris karakterisztikát.

Az első terhelési teszt során az áramerősség relatív változását vizsgáltuk állandó előfeszítés mellett (0,5 V), miközben a mátrix egyes területeit egy tompa üvegkapillárisal merőleges irányból ciklikusan terheltük. Bár a benyomódás hatására több taxel is jelentős relatív áramerősség-változással (30-40%) reagált, az áramerősség jelentős kúszást mutatott, ráadásul az elemek közötti érzékenység mértéke jelentősen szórt. Ez a kúszás – mely különösen jelentős nagy áramerősségek ($1 - 10 \mu\text{A}$) esetén – valószínűleg termikus effektusnak tudható be, hiszen a felső kontaktus közelében az áram sűrűsége ilyenkor elérheti a $10 - 100 \text{ A/cm}^2$ -t. Kisebb előfeszítés hatására pedig egyes mátrixelemek nem nyitnak ki, ami a 6.16b ábra alapján érthető. Ezzel szemben, amennyiben feszültség helyett áramvezérlést alkalmazunk, akkor lényegesen kisebb lesz a szórás a kiolvasott feszültségekben és elkerülhetjük a teljesítmények lokális felfutását is. Ennek megfelelően a sokcsatornás méréseket már áramvezérelt üzemmódban végeztük ($I = 100 \text{ nA}$).

A teljes mátrix validálásakor arra voltunk kíváncsiak, hogy a szenzor mennyire



6.17. ábra. Az A-III típusú tapintásérzékelő mátrix karakterizálására szolgáló, kúpos sárgaréz munkadarabra fektetett Al huzalt tartalmazó nyomóformája (a). A kísérlet közben az Al huzal hossz tengelye a tapintásérzékelő téglalap rövidebb oldalával volt párhuzamos. A nyomási kísérlet közben USB mikroszkóppal rögzített fotó (b). Az egyes pixeleken mért relatív feszültségváltozás (Δ) állandó, 100 nA-es meghajtóáram mellett, balról jobbra mozgatott nyomási pozíciók mellett (c-h). A kék-piros színskála a $\Delta = 0 - 0,07$ tartományt jelöli, míg a fekete mezők a huzalozatlan taxeleket. Mind a nyomási profil alakja, mind a benyomódás pozíciója jól detektálható

alkalmas alakzatok felismerésére, ill. hogy mennyire pozícióérzékeny. Ehhez egy csontolt kúpos sárgaréz nyomóformát alkalmaztunk (6.17a ábra), melynek tompa hegyén egy $200 \mu\text{m}$ vastagságú Al huzalt vezetünk el olyan módon, hogy annak hosszanti iránya a megnyomáskor a téglalap alakú mátrix rövidebb oldalával volt párhuzamos (6.17b ábra). Mivel ezt a mérést még az első NYÁK lemez felhasználásával végeztük, az összes mátrixelem valamivel több mint felének (128 taxel) kikötésére volt csak lehetőség oly módon, hogy az aktív mátrixelemek sakktáblás rendben helyezkednek a 10×25 elemű teljes területen. A mérést azzal kezdtük, hogy minden megnyomás előtt csatornánként felvettünk egy referencia feszültségjelet (V_0), amivel később a benyomódás hatására mért jelet (V_1) normáltuk ($\Delta = |V_1 - V_0|/V_0$). A mátrix Δ_{ij} jeleinek rögzítése és a nyomóvezeték felengedése után egy mikrométer orsóval állítottuk be a következő pozíciót. Minden benyomáskor 500 mN terhelést alkalmaztunk. A 6.17c-h ábrákon jól látható, hogy mind a benyomó forma függőleges orientációja, mind a a nyomóforma aktuális pozíciója jól kivehető, ahogy a mintát a nyomóeszköz alatt a téglalap hosszabbik oldala mentén $\sim 100 \mu\text{m}$ körüli lépésközökkel jobbra mozgatjuk. A térképeken látható sötétkék mezőkhöz tartozó feszültség nem változott ($\Delta = 0$) a benyomódás hatására, míg a legvilágosabb piros mezők 7%-os relatív változást jelölnek ($\Delta = 0,07$). A fekete pixelek felelnek meg a nem kikötött csomópontoknak.

Összességében elmondható, hogy sikerült egy olyan technológiát kidolgozni az axi-

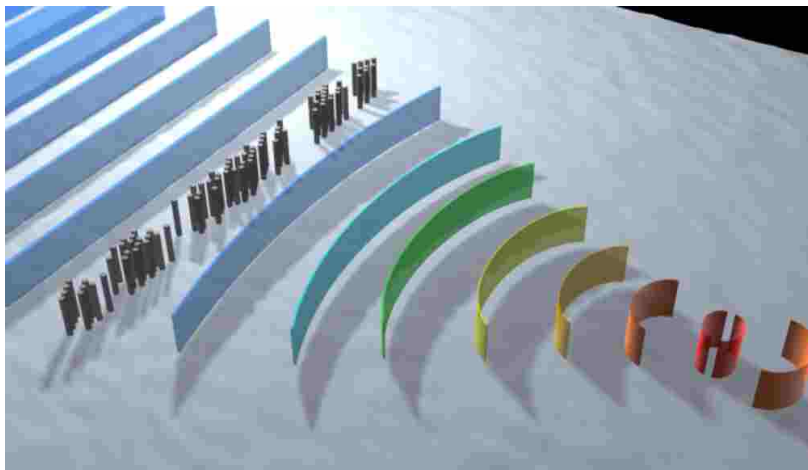
álisan kontaktált nanoszálakra, mely ötvözi a standard CMOS technológiát az alulról felfelé történő nedveskémiai növesztéssel, ill. a polimeres beágyazással. Az elkészült 250 elemű mátrix fém/félvezető átmenet tekintetében meglepő homogenitást mutatott, ami összehasonlítható az irodalomban megtalálható, egy adott ZnO rétegre növesztett eszközök paramétereinek szórásával. A nagyszámú mátrixelemnek és nagyfokú homogenitásnak köszönhetően ezek a paraméterek nagy elemszámú halmazon voltak tanulmányozhatók, ami korábban nem volt jellemző a nanoszál alapú eszközök kutatásában. Szintén sikeres volt a mátrixon végzett "alakfelismerés", ill. pozíciódetektálás, viszont az ehhez szükséges terhelőerő, ill. az abból becsülhető nyomás lényegesen nagyobb az ujjlenyomatérzékelésben vagy tapintásérzékelésben elvártaknál. Az továbbra is egy nyitott kérdés, hogy a detektálás során mennyire van szerepe a piezotronikai hatásnak, azaz a Schottky-gát piezoelektromosság okozta változásnak.

7. fejezet

Inverz módon tervezett aperiodikus fotonikus kristály

A fotonikus kristályok sok hasonlóságot mutatnak a félvezető szilárdtest kristályokkal. Megfelelően rendezett térbeli törésmutató-modulációval akár teljes optikai tilos sávot is ki lehet alakítani [170]. Amennyiben a periodikus optikai szerkezetben valamilyen rend szerint hibahelyeket –pl. vakanciákat– hozunk létre, a tilos sávban megengedett állapotok jöhetnek létre, hasonlóan az adalékolt félvezetőkhez [171]. Egy lényeges különbség azonban, hogy míg egy szilárdtest kristályszerkezetben az atomok közötti távolságok és az adalékolás mértéke erősen behatároltak, addig a fotonikus kristályok „atomjai” közötti távolság szinte tetszőlegesen változtatható és az összetételre vonatkozóan sincs megkötés. Ezt lehet kihasználni az aperiodikus fotonikus kristályok (APC: Aperiodic Photonic Crystal) esetén, ahol az optikai atomok száma összemérhető a hibahelyek mennyiségével és azok elhelyezkedése egy optikai funkció megvalósítását szolgálják. Bár több elméleti munka született a témában [172], a fejezetben bemutatott szerkezet az első, kísérletileg validált aperiodikus fotonikus kristály [173].

A megcélzott optikai funkció egy lézernyaláb fókuszálása volt (7.1. ábra). A szerkezet tervezését egy spanyol kutatócsoport által kidolgozott módszerrel végeztük, mely a többszörös szórás analitikus számolásán, ill. genetikus algoritmus típusú szelekción alapszik. Ezekre az inverz módon tervezett eszközökre egyaránt hivatkoznak "szóró optikai elemként" (SOE: Scattering Optical Elements), ill. aperiodikus fotonikus kristályként. Az említett spanyol kutatócsoport munkái között szerepel külső fényforrást optikai szálba fókuszáló optikai elem [174], egy irányítottan emittáló fotonikus szerkezet [175], ill. egy hullámhossz-demultiplexer [176] is. A szimuláció helyességét kísérletileg a mikrohullámú elektromágneses tartományban [172] ill. akusztikus hullámokra [177] is sikerült igazolniuk, viszont az optikai tartományban működő kísérleti verifikáció akkoriban még hiányzott. A megvalósítandó optikai elem alapját az említett elméleti cikkben [174] közölt fókuszáló SOE adta, mely esetünkben egy téglalap alakú, $n \times m = 3 \times 71$ elemi cellából álló hatszögrácsrács, melynek minden egyes rácspontra vagy be van töltve egy oszlop alakú szórócentrummal (1), vagy egy hiánnyal jellemezhető (0). Azaz az aperiodikus szerkezet egy bináris mátrixszal írható le. A viszonylag nagyszámú (71) sor célja, hogy minél nagyobb mértékű fojtóméret konverziót be tudjunk mutatni. Az alacsony oszlopszám pedig abból a felismerésből adódott, hogy a fény terjedési irányában akár 3 periódus is elég a megfelelő fázisú szórások kialakításához. A geometria és funkció ebben az adott esetben hasonlóságot mutat a Fresnel-lencsével. A rácsállandó meghatározásának egy durva ökölszabálya,

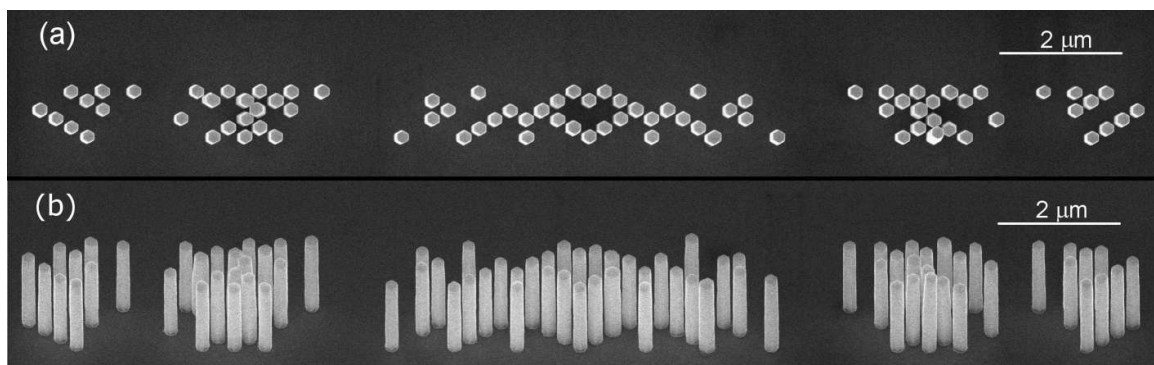


7.1. ábra. A fókuszáló, inverz módon tervezett aperiodikus fotonikus kristály sematikus ábrája

hogy érdemes azt a hullámhossz felének választani, így a $\lambda=633$ nm hullámhosszú He-Ne lézerefényhez igazodva a rácsállandót $L=300$ nm-nek választottuk. Ez az érték jól illeszkedik az EBL-lel végzett SA-WCG technológia lehetőségeihez is. A beállított fókusztávolság –azaz a szórási tömb bal oldala és az optimalizálandó fókuszpont közötti távolság– $30 \mu\text{m}$ volt.

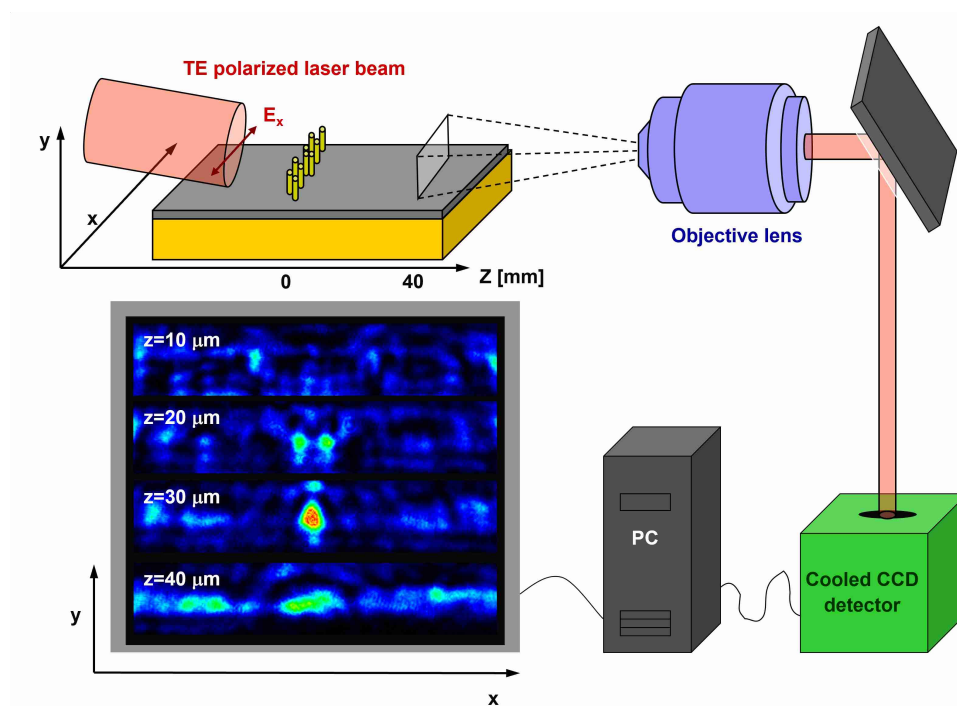
A számítógépes optimalizáció során több egyszerűsítést is végeztünk, hogy megnöveljük az algoritmus hatékonyságát: i) 2D-s modellt használtunk, azaz eltekintettünk a szórócentrumok véges hosszától és a hordozó hatásától; ii) a szórási tömböt tükröszimmetrikusnak tekintettük a téglalap hosszabbik oldalát felező merőlegesre, azaz a középvonal mentén periodikus határfeltételt alkalmaztunk; iii) a beeső nyalábot homogén intenzitásúnak tekintettük az x tengely mentén; iv) a szórócentrumok alakját körlappal közelítettük. A szimmetrikus feltétel ellenére a lehetséges bináris konfigurációk száma így is nagyon magas ($2^{(n+1)m/2} = 3,2 \cdot 10^{32}$). Természetesen ennyi lehetőség kiszámolására és összehasonlítására nincs lehetőség, ezért volt szükség a genetikus algoritmusra. A program első körben egy N darabszámú véletlen konfigurációjú elrendezés esetén számolja az intenzitás-eloszlást. Ezek közül kiválasztja azt a kettőt, mely a legnagyobb G erősítéssel jellemezhető, azaz ahol a legnagyobb a tervezett fókuszpontban mérhető és beeső intenzitás aránya $G = I(x=0, z=30\mu\text{m})/I_0$. Ennek a kettőnek az házasításából állít elő újabb egyedeket, majd megismétli az összehasonlítást. A teljes optimalizáció az esetünkben 6800 konfiguráció összehasonlításával járt, ami az akkori Pentium IV-es processzorral kb. 3 órás CPU időnek felelt meg. Bár a lefutott konfigurációk száma szinte elhanyagolható az összes lehetséges bináris mátrixok számához képest, a korábbi elméleti munkák tanulsága szerint az elért $G=11,6$ -es érték megközelítheti az elvi maximumot, ami a módszer hatékonyságát jelzi.

A számítógépes tervezést kísérleti megvalósítás követett, melynek során a ZnO rudakat egy Pt réteggel bevont Zn-poláros ZnO egykristályon hoztam létre a 4.1. alfejezetben ismertetett keménymaszkos SA-WCG technika alkalmazásával az F3 táblázatban felsorolt technológiai paraméterek mellett (APC). A Pt réteg szerepe a lézerefény tükrözése volt, azaz hogy csökkentsük a hordozó irányában történő veszteséget. Mint látható, a kerek ablakokban végzett ionporlasztás ellenére az oszlopok a tervezett elrendezésben vertikálisan nőttek, szabályos hatszög keresztmetszetűek, és egységesen követik a hordozó kristálytani orientációját (7.2. ábra). Szokásos módon



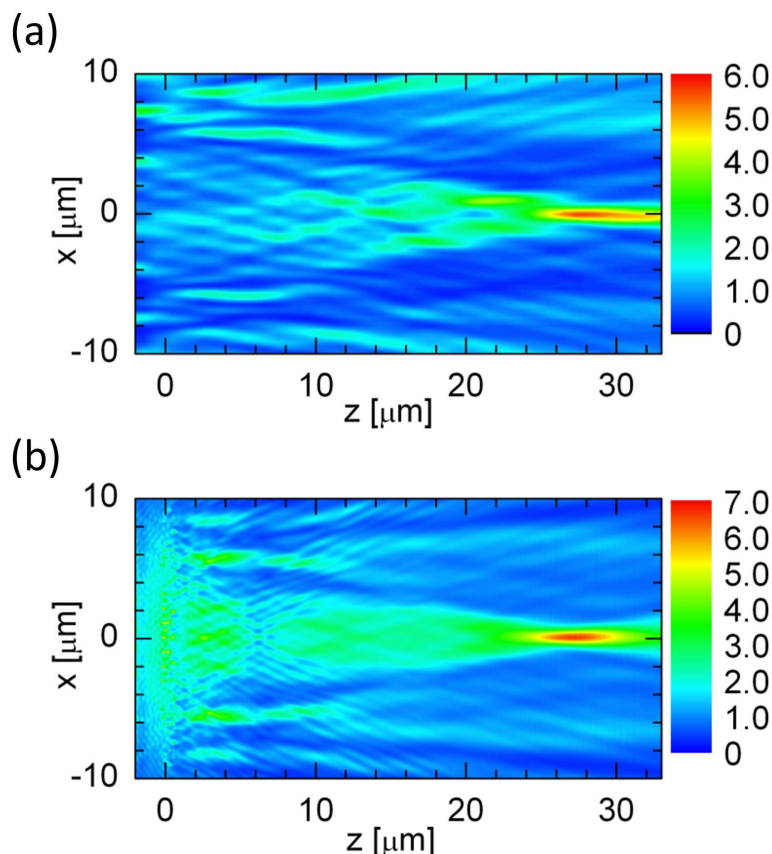
7.2. ábra. ZnO oszlopokból álló aperiodikus fotonikus kristály felülnézeti (a) és 30°-os döntés mellett rögzített (b) SEM felvétele. Az átlagosan 2,1 μm magas hatszöges oszlopok az optimalizált mintázat szerint helyezkednek el egy 300 nm rácsállandóval jellemzett hatszöges alaprácsra

a nempoláros m -síkokkal határolt hatszöges oszlopok enyhén csonka gúla alakúak, az átmérőjük 230 nm-ről 190 nm-re csökken a hordozótól az oszlopok felső oldallapja felé. Az oszlopok átlagos magassága 2,1 μm volt.



7.3. ábra. Aperiodikus fotonikus kristály kísérleti validálását szolgáló mérési összeállítás. A 3,7°-os szög alatt beeső TE polarizált He-Ne lézernyaláb egyfelől a Pt felületen verődik vissza y irányban, másfelől a tervezett rendben növesztett ZnO nanorudak hatására fókusztávolság jön létre az x - z síkban. Az egyes fókusztávolságokhoz tartozó x - y intenzitáseloszlásokat az objektív lencse z -irányú mozgásával vettük fel

A következő lépés az optikai funkció validálása volt. Bár az eredeti elképzelés szerint a lézernyaláb a felülettel párhuzamosan és ahhoz egészen közel haladt volna, a Lloyd-tükör effektusnak [178] köszönhetően a nyaláb elhagyja a felszínt. Viszont, ha helyett a nyalábot egy sűrű szög mentén ejtjük a felszínre, akkor az eredeti és a visszavert nyaláb az y irányban modulált interferenciamentázatot hoz létre. Célunk



7.4. ábra. Az aperiodikus fotonikus kristály által létrehozott mért (a) és 3D FDTD módszerrel szimulált (b) felülnézeti relatív intenzitáseloszlás. Látható, hogy a $z=0$ síkban elhelyezkedő ZnO mikrorúd sor erősen fókuszálja a fényt a $z=29 \mu\text{m}$ távolságban. A mérés jó egyezést mutat a számolással. A mért térkép közelterében hiányzó finomszerkezet az objektív lencse limitált numerikus apertúrájával ($NA=0,55$) magyarázható

az volt, hogy az első erősítés magassága hozzávetőleg az oszlopok magasságának a felénél legyen, ezért a nyaláb és a minta felszíne közötti nyílásszöget $3,7^\circ$ -ra állítottuk be. Az APC által létrehozott háromdimenziós szórási teret a minta mögött z -irányban mozgatható objektív lencsével és egy ahhoz csatlakoztatott hűtött CCD detektorral rögzítettük (7.3. ábra). A konfokális mérési elvnek köszönhetően az objektív lencse fókusz síkjában rögzített X-Y keresztmetszetekből az intenzitáseloszlás az egész X-Y-Z vizsgálati térfogatban rögzíthető volt.

A jobb átláthatóság kedvéért az X-Z síkban rögzített eloszlásokat érdemes y irányban átlagolni. A kapott intenzitás térkép jól bizonyítja a fókuszáló effektust a tömb mögött $29 \mu\text{m}$ távolságban (7.4a ábra). A foltméret félértékszélessége az x irány mentén $1,02 \mu\text{m}$, ami 18:1-es foltméret-konverciónak felel meg. A fókuszpontban az erősítés mértéke $G = 5,7$, tehát elmarad az elméleti optimalizációval kapott $G = 11,7$ értéktől. Ez a különbség leginkább a szórócentrumok korlátozott magasságának tudható be. Mivel az optimalizációs eljárás számos erős közelítést tartalmazott, érdemes volt a megvalósított APC mintát pontosabban leírni és a mérés körülményeit is figyelembe vevő 3D szimulációt is elvégezni. Ehhez egy végeskülönbségű időtartomány (FDTD: Finite-Difference Time-Domain) módszeren alapuló elektromágneses szimulációs szoftvert (CrystalWave, Photon Design) használtam. A fotonikus kristályokra írt programban lehetőség van figyelembe venni az oszlopok magasságát, hatszög alakját,

átmérőjét, a ZnO törésmutatóját, ill. a hordozó felületén lévő fémréteget. A stacioner állapot kialakulása után az X - Y - Z szimulációs térben számolt 3D intenzitáseloszlást először egy periódusidőnek megfelelő időablakban integráltam, majd –hasonlóan a kísérleti eredmények kiértékelésénél– az X - Z keresztmetszeteket az y irányban összegeztem a minta felülete és a szimulációs tér felső oldala között. Az így kapott 2D intenzitástérkép (7.4b ábra) –különösen a $z > 15 \mu\text{m}$ térrészben– nagyon jó egyezést mutat a kísérletileg rögzített térképpel. Az FDTD szimulációval kapott fókusztávolság szintén $z = 29 \mu\text{m}$, míg az erősítés értéke ($G = 6, 7$) is csak kis mértékben tér el a mért értéktől. A szórócentrumok körül rögzített viszonylag nagy eltérés két dolognak tudható be: egyfelől az optikai mérés felbontóképességének, másfelől az objektív lencse korlátozott numerikus apertúrájának (NA). Az $\text{NA}=0,55$ -tel jellemezhető lencse csak $\alpha < 33^\circ$ fél kúpszögön belül érkező nyalábot gyűjti össze.

A fejezetben bemutatott eredmények igazolják, hogy az SA-WCG módszerével akár adott optikai funkcióra optimalizált passzív optikai elem is megvalósítható. A szerző tisztában van azzal, hogy ez még önmagában nem okoz áttörést az integrált optika területén, ahol nem tipikus a szabad térben terjedő, felülethez közeli nyalábok manipulálása. A munka során a fő motivációm inkább az volt, hogy ötvözzem a ZnO UV-fény-kibocsátó képességét a fenti koncepcióval, így egészen újszerű mikro-LED valósulhatott volna meg. Sajnos a ZnO UV LED-ek azóta sem terjedtek el a stabil p-típusú adalékolás hiánya miatt.

8. fejezet

Összefoglalás

8.1. Tézisek

I. ZnO nanoszál növesztése [T1] (4.1. alfejezet) Új eljárást dolgoztam ki ZnO nanoszálak homoepitaxiális növesztésére, mellyel nagyfokú geometriai homogenitás mellett, előre definiált mintázatokban hozhatók létre hangolható átmérőjű és hosszúságú egykristályok. A területszelektív nedveskémiai növesztés ötvözi az elektronsugaras direkt írásos technikát az alulról felfelé történő hidrotermális növesztéssel. A homoepitaxiálisan növesztett kristályok átmérőjét a 90 – 330 nm tartományban változtattam, melynek során a hatszög alapú hasábok átmérőjében sikerült 2%-nál alacsonyabb relatív szórást elérni.

II. Nanoszál növesztés vékonyrétegre [T2-5] (4.2. alfejezet) Az egykristályos ZnO hordozóra kidolgozott területszelektív növesztési eljárást sikerült –a gyakorlati felhasználások szempontjából kedvezőbb– alternatív anyagokra is alkalmaznom. A felületre növeszthető 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.

III. Alternatív mintázási módszerek [T6-8] (4.3. alfejezet) Új, nagy felületen is alkalmazható módszereket dolgoztam ki kutatócsoportommal és japán partnerekkel rendezett, szubmikrométer rácsállandóval jellemezhető, ZnO nanoszál tömbök növesztésére.

a) Kezdeményezésemre 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 jel-

lemezhető: 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 terület szelektív 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] (5.1. alfejezet) 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 atomerő-mikroszkóp hegyével hajlítottuk meg, mellyel egyidejűleg mértük a nanoszál elhajlását, ill. a tű elmozdulását.

b) Az atomerő-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 végelelem-szimulációval validáltam. A produktívabbnak bizonyuló **b)** módszer szerint a ZnO nanoszálak [0001] kristálytani irányhoz tartozó hajlítási modulus-értéke 108 ± 17 GPa.

V. Katódlumineszcencia-mérések [T11,12] (5.2. alfejezet) 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 nanospektroszkópiai vizsgálat szintén kimutatta, hogy a $+c$ -zónára jellemző donorkoncentráció lényegesen alacsonyabb ($2,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) a köpenyben mérhető ($8,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) mennyiségnél;

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 $a_{cc} = -1,7$ eV értékhez konvergál. A nanoszálakra jellemző rugalmassági határ $\varepsilon_{ccN,0} = 0,040$ értéknek adódott. A nagyobb névleges deformáció hatására a nanoszálak vagy képlékeny alakváltozást vagy törést szenvednek.

VI. Tapintásérzékelők [T13] (6. fejezet) Si mikrotechnológiával kompatibilis új eljárásokat dolgoztam ki különböző konfigurációjú, polimerbe ágyazott ZnO nanoszál alapú tapintásérzékelő előállítására. Az eljárás ötvözta 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 atomerő-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.

VII. Aperiodikus fotonikus kristály [T14] (7. fejezet) Elsőként demonstráltam kísérletileg egy inverz módon tervezett kétdimenziós aperiodikus fotonikus kristályt. A $2,1 \mu\text{m}$ magas és 200 nm átmérőjű ZnO oszlopokkal megvalósított optikai funkció egy felülethez közeli, levegőben terjedő 633 nm hullámhosszú lézerefény fókuszálása volt $30 \mu\text{m}$ -es névleges fókusz távolság mellett. A struktúra alapját egy 300 nm rácsállandóval jellemezhető hatszögrács jelenti, melynek 71×3 pontja vagy egy oszlopot (1), vagy egy vakanciát (0) tartalmaz attól függően, hogy az adott optikai funkcióra optimalizált genetikai 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-konverzióknak felel meg.

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, doi:10.1007/s11671-009-9302-1.

[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, doi:10.1021/cg2002755.

[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, doi:10.1002/pssc.201084113.

[T4] **János Volk**; Róbert Erdélyi Morphology and Crystallinity Control of Wet Chemically Grown ZnO Nanorods. *Turkish Journal of Physics* 2014, 38, 391–398, doi:10.3906/fiz-1405-12.

[T5] Seifkar, M.; Christian, B.P.; **Volk, J.**; Radó, J.; Lukács, I.E.; Dauksevicius, 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, doi:10.1016/j.nanoen.2017.11.026.

[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, doi:10.1016/j.photonics.2012.06.009.

[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, doi:10.1143/APEX.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, doi:10.1016/j.physe.2011.02.003.

[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, doi:10.3390/nano12234120.

[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, doi:10.1038/ncomms10609.

[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, doi:10.1021/nm507159u.

[T13] Bouvet-Marchand, A.; Graillet, A.; **Volk, J.**; Dauksevicus, 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, 605–613, doi:10.1039/C7TC04153E.

[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, doi:10.1063/1.2924282.

8.2. Hasznosulás és kitekintés

A disszertációban bemutatott munka több hazai és nemzetközi kutatási projekthez kötődött (8.1. táblázat). Szakmai sikerként kiemelkedik a PiezoMat EU projekt, mely végül az Európai Bizottságtól a "kiváló" minősítést kapta. Felhasználva a korábbi tapasztalatokat, az előzetes tervekhez képest lényegesen nagyobb szerepet vállalt a csoportunk. A projektzáró sajtóközlemény eredményeiről 15 különböző technológiai hírportál adott hírt. 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 olyan növesztő reaktort fejlesztettünk, mellyel egész Si szeletre is elvégezhető a növesztés; harmadrészt az alul-felül kontaktált architektúra esetében az eszközök készítését a CEA-Leti által 8"-es Si szeletre standard technológiával gyártott chipen fejztük be. A mikro- és nanotechnológia integrálásával megszerzett ismeretek azóta több további projektben hasznosultak, többek között például a Kvantuminformatika Nemzeti Laboratórium (korábban Nemzeti Kvantumtechnológiai Program) munkáiban. Ipari hasznosulások közül kiemelendő a tajvani EpiStar céggel közösen végzett

munka, melynek keretében standard gyártási folyamatból kiemelt LED szeletek gyártását fejeztük be ALD GZO leválasztásával. A módosított LED-ek több szempontból is jobb viselkedést mutattak az akkori technológiában standard ITO átlátszó vezetőhöz képest. A ZnO-dal kapcsolatos projekteket a 8.1. táblázat foglalja össze.

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) [136], Szabó Zoltán (BME TTK, 2017) [124] és Radó János (ÓE, 2021) [179]. Ezen kívül a ZnO-hoz és nanoszálakhoz köthető kutatás egy TDK- (Békési Anna), több BSc- (Lászlóffy András, Shahrzad Shadman Yazdi), és több MSc-hallgatóm (Halász Viktória, Szabó Zoltán) dolgozat témájául is szolgált.

A ZnO nanoszálak iránti tudományos érdeklődés a disszertációban bemutatott időszak óta jelentősen csökkent, és nincs tudomásom arról, hogy az alap kutatási 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 LD-ák 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 fókusza azóta a triboelektromos generátorok felé tolódott [180], bár az áttörés ezen a területen is várható.

A hasonló elven működő nanoszál alapú tapintásérzékelők azonban továbbra is ígéretesek, különösen olyan alkalmazásokban, melyekben vagy szélsőségesen nagy laterális felbontásra, vagy olyan kisméretű érzékelőre van szükség, amely hagyományos kapacitív vagy piezoelektromos elven működő MEMS eszközökkel már nem valósítható meg. Ilyen ígéretes terület lehet például a bioinspirált mikrorobotika [181]. 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 alapanyagként tűnik a GaN nanoszál [182], 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 szereplő módszertani eredmények más anyagcsaládokban is hasznosulhatnak a jövőben.

8.1. táblázat. Részvétel ZnO nanoszálakkal kapcsolatos projekteken

Azonosító	Projekt címe	Időtartam	Szerep
EU-FP7 611019	High-Resolution Fingerprint Sensing with Vertical Piezoelectric Nanowire Matrices	2013-2017	hazai koordinátor
JSPS-HAS	ZnO-organic molecule heterojunction for optical sensors	2010-2011	hazai koordinátor
OMAA 84öu13	Új típusú, hierarchikus ZnO nanoszerkezeten alapuló szerves/szervetlen hibrid napelemek előállítása és vizsgálata	2010-2011	témavezető
OTKA PD77578	Piezoelektromos cink-oxid nanoszálak elektromechanikai vizsgálata	2009-2012	témavezető
OTKA K76287	Vezetőképesség moduláció ZnO nanoszálakon bioreceptorokkal	2009-2012	résztevéő

Egyéb saját közlemények ZnO vékonyréteg és nanoszál témában

[E1] Nagata, T.; **Volk, J.**; Yamashita, Y.; Yoshikawa, H.; Haemori, M.; Hayakawa, R.; Yoshitake, M.; Ueda, S.; Kobayashi, K.; Chikyow, T. Interface Structure and the Chemical States of Pt Film on Polar-ZnO Single Crystal. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, 221904, doi:10.1063/1.3149701.

[E2] Nagata, T.; **Volk, J.**; Haemori, M.; Yamashita, Y.; Yoshikawa, H.; Hayakawa, R.; Yoshitake, M.; Ueda, S.; Kobayashi, K.; Chikyow, T. Schottky Barrier Height Behavior of Pt–Ru Alloy Contacts on Single-Crystal n-ZnO. *Journal of Applied Physics* 2010, 107, 103714, doi:10.1063/1.3427562.

[E3] Khánh, N.Q.; Lukács, I.; Sáfrán, Gy.; Erdélyi, R.; Fülöp, E.; Deák, A.; **Volk, J.** Effect of Nanosphere Monolayer on the Morphology of ZnO Nanowires Grown by Hydrothermal Method. *Materials Letters* 2012, 79, 242–244, doi:10.1016/j.matlet.2012.04.038.

[E4] Erdélyi, R.; Hannibal Madsen, M.; Sáfrán, G.; Hajnal, Z.; Endre Lukács, I.; Fülöp, G.; Csonka, S.; Nygård, J.; **Volk, J.** In-Situ Mechanical Characterization of Wurtzite InAs Nanowires. *Solid State Communications* 2012, 152, 1829–1833, doi:10.1016/j.ssc.2012.07.005.

[E5] Baji, Z.; Lábadi, Z.; Horváth, Z.E.; Molnár, G.; **Volk, J.**; Bársony, I.; Barna, P. Nucleation and Growth Modes of ALD ZnO. *Crystal Growth & Design* 2012, 12, 5615–5620, doi:10.1021/cg301129v.

[E6] Oh, S.; Nagata, T.; **Volk, J.**; Wakayama, Y. Improving the Performance of Inorganic-Organic Hybrid Photovoltaic Devices by Uniform Ordering of ZnO Nanorods and near-Atmospheric Pressure Nitrogen Plasma Treatment. *Journal of Applied Physics* 2013, 113, 083708, doi:10.1063/1.4793283.

[E7] Baji, Zs.; Lábadi, Z.; Molnár, Gy.; Pécz, B.; Vad, K.; Horváth, Z.E.; Szabó, P.J.; Nagata, T.; **Volk, J.** Highly Conductive Epitaxial ZnO Layers Deposited by Atomic Layer Deposition. *Thin Solid Films* 2014, 562, 485–489, doi:10.1016/j.tsf.2014.04.047.

[E8] Toporkov, M.; Avrutin, V.; Okur, S.; Izyumskaya, N.; Demchenko, D.; **Volk, J.**; Smith, D.J.; Morkoç, H.; Özgür, Ü. Enhancement of Be and Mg Incorporation in Wurtzite Quaternary BeMgZnO Alloys with up to 5.1eV Optical Bandgap. *Journal of Crystal Growth* 2014, 402, 60–64,

doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.04.028.

[E9] Zolnai, Z.; Toporkov, M.; **Volk, J.**; Demchenko, D.O.; Okur, S.; Szabó, Z.; Özgür, Ü.; Morkoç, H.; Avrutin, V.; Kótai, E. Nondestructive Atomic Compositional Analysis of BeMgZnO Quaternary Alloys Using Ion Beam Analytical Techniques. *Applied Surface Science* 2015, 327, 43–50, doi:10.1016/j.apsusc.2014.11.067.

[E10] Toporkov, M.; Demchenko, D.O.; Zolnai, Z.; **Volk, J.**; Avrutin, V.; Morkoç, H.; Özgür, Ü. Lattice Parameters and Electronic Structure of BeMgZnO Quaternary Solid Solutions: Experiment and Theory. *Journal of Applied Physics* 2016, 119, 095311, doi:10.1063/1.4942835.

[E11] Szabó, Z.; Baji, Z.; Basa, P.; Czigány, Z.; Bársony, I.; Wang, H.-Y.; **Volk, J.** Homogeneous Transparent Conductive ZnO:Ga by ALD for Large LED Wafers. *Applied Surface Science* 2016, 379, 304–308, doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.081.

[E12] Szabó, Z.; Cora, I.; Horváth, Z.; **Volk, J.**; Baji, Z. Hierarchical Oxide Nanostructures Fabricated with Atomic Layer Deposition and Hydrothermal Growth. *Nano-Structures & Nano-Objects* 2018, 13, 100–108, doi:10.1016/j.nanoso.2017.12.006.

[E13] Szabó, Z.; **Volk, J.**; Horváth, Z.E.; Medveczky, Z.; Czigány, Z.; Vad, K.; Baji, Z. Atomic Layer Deposition and Annealing of Ga Doped ZnO Films. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2019, 101, 95–102, doi:10.1016/j.mssp.2019.05.028.

[E14] Petkov, N.; **Volk, J.**; Erdélyi, R.; Lukács, I.E.; Nagata, T.; Sturm, C.; Grundmann, M. Contacting ZnO Individual Crystal Facets by Direct Write Lithography. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 23891–23898, doi:10.1021/acsami.6b05687.

volk.janos_92_23

Köszönetnyilvánítás

Az értekezésben összefoglalt munka számos hazai és külföldi munkatársam közreműködésével született, akiről igen nehéz egy teljes névsort összeállítani.

Kiemelt köszönettel tartozom korábbi témavezetőmnek és intézetigazgatómnak, Bársony Istvánnak, aki a kutatói pályán elindított, akinek a Japánban töltött tanulmányutamat és a későbbi kutatócsoport alapítást köszönhetem. Szintén hálás vagyok az (EK) MFA jelenlegi és korábbi osztályvezetőinek és igazgatóinak: Dücső Csabának, Battistig Gábornak, Balácsi Csabának, Pécz Bélának és Horváth Ákosnak, hogy nyugodt munkakörülményeket, kellő mértékű kutatói szabadságot és színvonalas kutatási infrastruktúrát biztosítottak számomra.

A disszertációban bemutatott munka nem jöhetett volna létre több közvetlen kollégám –különösen Lukács István Endre, Nguyen Quoc Khánh, Illés Levente, Nagy Attila– valamint a korábbi (Kerámia és Nanokompozitok és Mikrotechnológia) és mostani (Nanoérzékelők) osztályon dolgozó munkatársak áldozatos munkája nélkül. Külön köszönettel tartozom három egykori PhD hallgatónak, Erdélyi Róbertnek, Szabó Zoltánnak és Radó Jánosnak a magas szakmai színvonalú kutatási munkáért. Hálás vagyok számos külföldi partneremnek is, akik közül négy japán kutató, Hideki T. Miyazaki, Takahiro Nagata, Kentaro Watanabe és Yutaka Wakayama nevét külön is érdemes kiemelni. Emellett köszönöm több intézeti munkatársamnak a rendkívül értékes szakmai támogatást: Horváth Zsolt Endrének a XRD méréseket, Czigány Zsoltnak a TEM vizsgálatokat, Deák Andrásnak, Nagy Norbertnek és Fülöp Eszternek a nanogömb fotolitográfiában nyújtott segítséget, ill. az időközben elhunyt Tóth Attila Lajosnak a SEM vizsgálatokat.

Hálásan köszönöm Battistig Gábornak az értekezés szakmai ellenőrzését, Petrik Péternek a LaTeX szövegszerkesztő programban nyújtott támogatását, Csalótzkyné Bolgár Andreának a publikációs adatbázis többszöri aktualizálását, ill. Víg Juliannának, hogy számos helyesírási és stilisztikai hibára felhívta a figyelmem.

Szeretném megköszönni családomnak és különösen feleségemnek, Editnek, a rendületlen támogatását, itthon és a külföldi tanulmányutak alatt egyaránt, ill. hogy az értekezés rendkívül hosszan tartó megírása alatt végig bíztatott. Végül szeretném kifejezni a végtelen hálám a nemrégiben elhunyt szüleimnek, hogy kitartásra és a munka szeretetére neveltek.

volk.janos_92_23

Függelék

F1. táblázat. A disszertációban szereplő fontosabb mennyiségek és jelölésük

Jelölés	Mennyiség
a	laterális rácsparaméter / nanoszál hatszög keresztmetszetének oldalhosszúsága
a_{cc}	tilos sáv c tengelyű axiális megnyúlásra vonatkoztatott deformációs potenciál
c	elemi cella magasság a c tengely irányában
$c_{NW/B}$	prekursor koncentráció a reaktor belsejében/nanoszál felső felületén
d_W	PMMA-ba írt növesztési ablak átmérője
d_{ijk}	piezoelektromos feszültségtenzor
e_{ijk}	piezoelektromos deformációtenzor
h_1/h_2	alsó/felső nanoszál szegmens magassága
k	AFM szonda rugóállandója
n	szabad töltéshordozók koncentrációja
n_{NW}	nanoszálak felületi számbeli sűrűsége
u	nanoszál elhajlása
A^*	effektív Richardson-állandó
E_{BM}	hajlítási modulus
E_{FX}	szabad exciton energia
E_G	tilossáv-szélesség
G	optikai erősítés
I	másodrendű nyomaték / áramerősség
J	áramsűrűség
J_S	telítésiáram-sűrűség
P_i	polarizációs vektor
P^{sp}	spontán polarizáció
P^{pz}	piezoelektromos polarizáció
L	nanoszál hossza
$S_{(cr)}$	(kritikus) kitöltési tényező
S_{ij}	komplianciatenzor
Y	AFM tű hegyének laterális elmozdulása hajlítás közben
ε_{ij}	nyúlási vagy deformációs tenzor
η	Schottky-átmenet idealitási tényezője
σ_{ij}	mechanikai feszültségtenzor
Δ	a tapintásérzékelő taxel normalizált feszültségválasza
Θ	Thiele-modulus
Λ	növesztési ablakok periodicitása
Φ_B	Schottky-gát magassága

F2. táblázat. A disszertációban többször szereplő mozaikszók

Rövidítés	Angol kifejezés	Magyar fordítás
2DEG	Two-Dimensional Electron Gas	kétdimenziós elektrongáz
AFM	Atomic Force Microscop(e/y)	atomerő-mikroszkóp(/ia)
ALD	Atomic Layer Deposition	atomi rétegleválasztás
APC	Aperiodical Photonic Crystal	aperiodikus fotonikus kristály
AZO	Aluminum doped Zinc Oxide	alumíniummal adalékolt cink-oxid
BM	Bending Modulus	hajlítási modulus
CL	CathodoLuminescence	katódlumineszcencia
EBAD	Electron-Beam-Induced Deposition	elektronsugárral támogatott leválasztás
EBL	Electron Beam Lithography	elektronsugaras litográfia
FEM	Finite Element Method	végeselem-módszer
FIB	Focussed Ion Beam	fókuszált ionsugár
FDTD	Finite-Difference Time-Domain	véges különbségű időtartomány
FWHM	Full Width at Half Maximum	félértékszélesség
FX	Free eXiton	szabad exciton
GZO	Gallium-Doped Zinc Oxide	galliummal adalékolt cink-oxid
HCP	Hexagonal-Close Packed	hexagonális szoros pakolású
HMT	Hexamethylene tetramine	hexametilén-tetramin vagy hexamin
IBAD	Ion-Beam-Induced Deposition	ionsugárral támogatott leválasztás
ITO	Indium Tin Oxide	indium-ón-oxid
LED	Light-Emitting Diode	fényemittáló dióda
LFM	Lateral Force Microscopy	lateráliserő-mikroszkópiái
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition	fémorganikus kémiai gőzfázisú leválasztás
NA	Numerical Aperture	numerikus apertúra
NEMS	NanoelElectroMechanical System	nanoelektromechanikai rendszerek
NIL	NanoImprint Lithography	nanoimprint litográfia
NBE	Near Band Edge (emission)	sávélközeli (emisszió)
NSPL	NanoSphere PhotoLithography	nanogömb fotolitográfia
NW	NanoWire	nanoszál
PMMA	Poly(Methyl Methacrylate)	poli(metil-metakrilát)
PFM	Piezoresponse Force Microscopy	piezoválasz-erőmikroszkópia
PG	Pyrolytic Graphite	pirolitikus grafit
PLD	Pulsed Laser Deposition	impulzuslézeres leválasztás
SA-WCG	Selective Area Wet Chemical Growth	területszelekítv nedveskémiai növesztés
SBH	Schottky Barrier Height	Schottky-gát-magasság
SEAL	Surface Electron Accumulation Layer	felületi elektronakkumulációs réteg
SEM	Scanning Electron Microscope	pásztázó elektronmikroszkóp
SMU	Source Measure Unit	forrás-mérő egység
SPM	Scanning Probe Microscope	pásztázó szondás mikroszkóp
TC	Truncated Cone	csonkolt kúp
TCO	Transparent Conductive Oxide	átlátszó vezető oxid
THP	Truncated Hexagonal Prism	hatszöges csonkolt gúla
TEM	Transmission Electron Microscope	transzmissziós elektronmikroszkóp
VIS	Visible (wavelength-range)	látható (hullámhossz-tartomány)
V(L)S	Vapor-(Liquid)-Solid	gőz-(folyadék)-szilárd (szintézis)
XRD	X-Ray Diffraction	röntgendiffrakció
ZNH	Zinc Nitrate Hexahydrate	cink-nitrát hexahidrát

F3. táblázat. A disszertációban bemutatott ZnO nanoszál minták növesztési körülményei

Mintanév	Hordozó	Polaritás Zn/O	EBL	Rács	Λ [nm]	d_w [nm]	A_{arr} [$\mu m \times \mu m$]	c_B [mmol]	T [°C]	t_+/t_- [h]	Ábra
Epi-HC-O	c-ZnO	O	Eliionix	HC	263	75	változó	4	85	1/3/8	4.4a
Epi-HEX-Zn	c-ZnO	Zn	Eliionix	HEX	200	100	változó	4	85	1/1/0	4.4b
Epi-HEX-O	c-ZnO	O	Eliionix	HEX	200	80	változó	4	85	1/3/8	4.4c
Epi-HC-Zn	c-ZnO	Zn	Eliionix	HC	525	100	változó	4	85	1/3/8	4.4d
Epi-HC-Zn-cc	c-ZnO	Zn	Eliionix	HC	350	100	változó	40	85	1/2,1/8	4.4e
Ru-HC-100	c-ZnO	Zn	Eliionix	HC	350	100	változó	4	85	1/3/8	4.6a
Ru-HC-75	c-ZnO	Zn	Eliionix	HC	263	75	változó	4	85	1/3/8	4.6b
Ru-HC-50	c-ZnO	Zn	Eliionix	HC	175	50	változó	4	85	1/3/8	4.6c
Hordozó	változó	Zn/O	JEOL	HEX	500	120-130	150 × 150	4	85	1/3/8	4.7
AZO-MR	PLD-AZO	-	JEOL	HEX	5000	500	150 × 150	4	85	1/3,5/8	4.9
NSPL	ZnO	Zn	n/a	HEX	180-700	változó	teljes minta	10	95	1/2/0	4.11c
NIL	PLD-AZO	Zn	n/a	SQU	200	100	10000 × 10000	12	85	1/4/8	4.12b,c
SEM-MM	c-ZnO	Zn	JEOL	HEX	500	120	100 × 100	4	85	1/3/8	5.2b
LFM	c-ZnO	Zn	JEOL	HEX	500	120	100 × 100	4	85	1/3,5/8	5.6c
FIB-CL	c-ZnO	Zn	Eliionix	HEX	2500	500	100 × 100	8	85	1/3,5/8	5.10a
SEM-MM-CL	c-ZnO	Zn	Eliionix	HEX	500	150	100 × 100	4	90	1/3/0	5.14a
A-II	GZO/chip	-	Raith	SQU	5000	800	40 × 40	3	90	1/2/0	6.4
A-III	GZO/chip	-	Raith	SQU	25000	4000	250 × 625	4	90	1/3,5/1	6.12
APC	Pt/c-ZnO	Zn	Eliionix	a-HEX	300	120	0,75 × 18	4	85	1/3/8	7.2

volk.janos_92_23

Irodalomjegyzék

- [1] David Laws. 13 sextillion & counting: the long & winding road to the most frequently manufactured human artifact in history, 2018. letöltve: 2023. 07. 14. URL: <https://computerhistory.org/blog/13-sextillion-counting-the-long-winding-road-to-the-most-frequently-manufactured-human-artifact-in-history/>.
- [2] M. Coll, J. Fontcuberta, M. Althammer, M. Bibes, H. Boschker, A. Calleja, G. Cheng, M. Cuoco, R. Dittmann, B. Dkhil, I. El Baggari, M. Fanciulli, I. Fina, E. Fortunato, C. Frontera, S. Fujita, V. Garcia, S.T.B. Goennenwein, C.-G. Granqvist, J. Grollier, R. Gross, A. Hagfeldt, G. Herranz, K. Hono, E. Houwman, M. Huijben, A. Kalaboukhov, D.J. Keeble, G. Koster, L.F. Kourkoutis, J. Levy, M. Lira-Cantu, J.L. MacManus-Driscoll, Jochen Mannhart, R. Martins, S. Menzel, T. Mikolajick, M. Napari, M.D. Nguyen, G. Niklasson, C. Paillard, S. Panigrahi, G. Rijnders, F. Sánchez, P. Sanchis, S. Sanna, D.G. Schlom, U. Schroeder, K.M. Shen, A. Simon, M. Spreitzer, H. Sukegawa, R. Tamayo, J. Van Den Brink, N. Pryds, and F. Miletto Granozio. Towards Oxide Electronics: a Roadmap. *Applied Surface Science*, 482:1–93, July 2019. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433219309432>, doi:10.1016/j.apsusc.2019.03.312.
- [3] M. H. Huang. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*, 292(5523):1897–1899, 2001. URL: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1060367>, doi:10.1126/science.1060367.
- [4] Z.L. Wang. Nanopiezotronics. *Advanced Materials*, 19(6):889–892, March 2007. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200602918>, doi:10.1002/adma.200602918.
- [5] L. Vayssieres. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. *Adv. Mater.*, 15, 2001. doi:10.1002/adma.200390108.
- [6] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):041301, 2005. URL: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1992666>, doi:10.1063/1.1992666.
- [7] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12):126501, December 2009. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/72/12/126501>, doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501.
- [8] U. Ozgur, D. Hofstetter, and H. Morkoc. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. *Proceedings of the IEEE*, 98(7):1255–1268, 2010. doi:10.1109/JPROC.2010.2044550.
- [9] Michał A. Borysiewicz. ZnO as a Functional Material, a Review. *Crystals*, 9(10):505, September 2019. URL: <https://www.mdpi.com/2073-4352/9/10/505>, doi:10.3390/cryst9100505.
- [10] J. E. Jaffe and A. C. Hess. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Physical Review B*, 48(11):7903–7909, September 1993. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.7903>, doi:10.1103/PhysRevB.48.7903.
- [11] C. Jagadish and S. J. Pearton, editors. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications*. Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2006. OCLC: ocm70403028.
- [12] P W Tasker. The stability of ionic crystal surfaces. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12(22):4977–4984, November 1979. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/12/22/036>, doi:10.1088/0022-3719/12/22/036.

- [13] Derek Tsan. Zinc oxide nanowires for dynamic strain sensing. 2013. Publisher: University of British Columbia. URL: <https://doi.library.ubc.ca/10.14288/1.0071971>, doi: 10.14288/1.0071971.
- [14] Marius Grundmann. *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications*. Graduate Texts in Physics. Springer International Publishing, Cham, 2016. URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-319-23880-7>, doi:10.1007/978-3-319-23880-7.
- [15] Claudine Noguera and Jacek Goniakowski. Polarity in Oxide Nano-objects. *Chemical Reviews*, 113(6):4073–4105, June 2013. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr3003032>, doi:10.1021/cr3003032.
- [16] Colin E. C. Wood and Debdeep Jena, editors. *Polarization effects in semiconductors: from ab initio theory to device application*. Springer, New York, 2008. OCLC: ocn191889696.
- [17] Claudine Noguera. Polar oxide surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(31):R367–R410, August 2000. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/12/31/201>, doi:10.1088/0953-8984/12/31/201.
- [18] Olga Dulub, Lynn A Boatner, and Ulrike Diebold. STM study of the geometric and electronic structure of ZnO()-Zn, ()-O, (), and () surfaces. *Surface Science*, 519(3):201–217, November 2002. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602802022112>, doi:10.1016/S0039-6028(02)02211-2.
- [19] Markus Valtiner, Mira Todorova, Guido Grundmeier, and Jörg Neugebauer. Temperature Stabilized Surface Reconstructions at Polar ZnO(0001). *Physical Review Letters*, 103(6):065502, August 2009. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.065502>, doi:10.1103/PhysRevLett.103.065502.
- [20] B. Meyer and Dominik Marx. Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces. *Physical Review B*, 67(3):035403, January 2003. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.035403>, doi:10.1103/PhysRevB.67.035403.
- [21] Vincent Consonni and Alex M. Lord. Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices. *Nano Energy*, 83:105789, May 2021. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285521000471>, doi:10.1016/j.nanoen.2021.105789.
- [22] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi. Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(11):2183–2190, November 2003. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369703002191>, doi:10.1016/S0022-3697(03)00219-1.
- [23] E. H. Kisi and M. M. Elcombe. u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 45(12):1867–1870, December 1989. URL: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108270189004269>, doi:10.1107/S0108270189004269.
- [24] J. F. Nye. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford [Oxfordshire] : New York, 1st published in pbk. with corrections, 1984 edition, 1984.
- [25] Z. C. Tu and X. Hu. Elasticity and piezoelectricity of zinc oxide crystals, single layers, and possible single-walled nanotubes. *Physical Review B*, 74(3):035434, July 2006. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.035434>, doi:10.1103/PhysRevB.74.035434.
- [26] M.-L. Hicks, J. Tabart, M. J. Edwards, E. D. Le Boulbar, D. W. E. Allsopp, C. R. Bowen, and A. C. E. Dent. High Temperature Measurement of Elastic Moduli of (0001) Gallium Nitride. *Integrated Ferroelectrics*, 133(1):17–24, January 2012. URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10584587.2012.663309>, doi:10.1080/10584587.2012.663309.
- [27] Allan F. Bower. *Applied mechanics of solids*. CRC Press, Boca Raton, 2010. OCLC: ocn277196164.
- [28] S. O. Kucheyev, J. E. Bradby, J. S. Williams, C. Jagadish, and M. V. Swain. Mechanical deformation of single-crystal ZnO. *Applied Physics Letters*, 80(6):956–958, February 2002. URL: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article/80/6/956-958/115726>, doi:10.1063/1.1448175.

- [29] Andrea Dal Corso, Michel Posternak, Raffaele Resta, and Alfonso Baldereschi. *Ab initio* study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO. *Physical Review B*, 50(15):10715–10721, October 1994. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.10715>, doi:10.1103/PhysRevB.50.10715.
- [30] Fabio Bernardini, Vincenzo Fiorentini, and David Vanderbilt. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Physical Review B*, 56(16):R10024–R10027, October 1997. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.R10024>, doi:10.1103/PhysRevB.56.R10024.
- [31] Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, Ph. D’Arco, and R. Dovesi. Polarization properties of ZnO and BeO: An *ab initio* study through the Berry phase and Wannier functions approaches. *Physical Review B*, 65(1):014111, December 2001. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.014111>, doi:10.1103/PhysRevB.65.014111.
- [32] Landolt-Börnstein, A. S. Bhalla, W. R. Cook, Sung-Tsuen Liu, D. F. Nelson, and Otfried Madelung. *Low frequency properties of dielectric crystals*. Springer, Berlin Heidelberg New York [etc.], 1993.
- [33] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Applied Physics Letters*, 70(17):2230–2232, April 1997. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.118824>, doi:10.1063/1.118824.
- [34] D.C. Reynolds, D.C. Look, and B. Jogai. Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO. *Solid State Communications*, 99(12):873–875, September 1996. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109896003407>, doi:10.1016/0038-1098(96)00340-7.
- [35] J Nause and B Nemeth. Pressurized melt growth of ZnO boules. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4):S45–S48, April 2005. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0268-1242/20/4/005>, doi:10.1088/0268-1242/20/4/005.
- [36] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa. Mg_xZn_{1-x}O as a II–VI widegap semiconductor alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 72(19):2466–2468, 1998. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.121384>, doi:10.1063/1.121384.
- [37] Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, F. Bertram, D. Forster, J. Christen, and M. Schreck. Optical and structural analysis of ZnCdO layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 83(16):3290–3292, October 2003. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1620674>, doi:10.1063/1.1620674.
- [38] M. Toporkov, V. Avrutin, S. Okur, N. Izyumskaya, D. Demchenko, J. Volk, D.J. Smith, H. Morkoç, and Ü. Özgür. Enhancement of Be and Mg incorporation in wurtzite quaternary BeMgZnO alloys with up to 5.1eV optical bandgap. *Journal of Crystal Growth*, 402:60–64, September 2014. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002202481400311X>, doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.04.028.
- [39] Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Akihiro Takagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors. *Nature*, 432(7016):488–492, November 2004. URL: <http://www.nature.com/articles/nature03090>, doi:10.1038/nature03090.
- [40] Sol E. Harrison. Conductivity and Hall Effect of ZnO at Low Temperatures. *Physical Review*, 93(1):52–62, January 1954. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.93.52>, doi:10.1103/PhysRev.93.52.
- [41] K.I. Hagemark. Defect structure of Zn-doped ZnO. *Journal of Solid State Chemistry*, 16(3-4):293–299, January 1976. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002245967690044X>, doi:10.1016/0022-4596(76)90044-X.
- [42] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Oxygen vacancies in ZnO. *Applied Physics Letters*, 87(12):122102, September 2005. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2053360>, doi:10.1063/1.2053360.
- [43] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. New insights into the role of native point defects in ZnO. *Journal of Crystal Growth*, 287(1):58–65, January 2006. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024805011656>, doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.10.043.

- [44] K. Jacobs. F. A. Kröger. The Chemistry of Imperfect Crystals. 2nd Revised Edition, Volume 1: Preparation, Purification, Crystal Growth And Phase Theory. North-Holland Publishing Company - Amsterdam/London 1973 American Elsevier Publishing Company, Inc. - New York 313 Seiten, zahlreiche Abbildungen und Tabellen, Kunstleder Preis Dfl. 70.00. *Kristall und Technik*, 9(7):K67–K68, 1974. [_eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/crat.19740090719](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/crat.19740090719). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/crat.19740090719>, doi:10.1002/crat.19740090719.
- [45] Oliver Schmidt, Peter Kiesel, Chris G. Van de Walle, Noble M. Johnson, Jeff Nause, and Gottfried H. Döhler. Effects of an Electrically Conducting Layer at the Zinc Oxide Surface. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(10):7271–7274, October 2005. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.44.7271>, doi:10.1143/JJAP.44.7271.
- [46] D.C. Look, H.L. Mosbacker, Y.M. Strzhemechny, and L.J. Brillson. Effects of surface conduction on Hall-effect measurements in ZnO. *Superlattices and Microstructures*, 38(4-6):406–412, October 2005. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603605001011>, doi:10.1016/j.spmi.2005.08.013.
- [47] C. H. Park, S. B. Zhang, and Su-Huai Wei. Origin of p -type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. *Physical Review B*, 66(7):073202, August 2002. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.073202>, doi:10.1103/PhysRevB.66.073202.
- [48] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. Why nitrogen cannot lead to p -type conductivity in ZnO. *Applied Physics Letters*, 95(25):252105, December 2009. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3274043>, doi:10.1063/1.3274043.
- [49] Kun Tang, Shu-Lin Gu, Jian-Dong Ye, Shun-Ming Zhu, Rong Zhang, and You-Dou Zheng. Recent progress of the native defects and p -type doping of zinc oxide. *Chinese Physics B*, 26(4):047702, April 2017. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1674-1056/26/4/047702>, doi:10.1088/1674-1056/26/4/047702.
- [50] O. Volnianska, P. Boguslawski, and E. Kaminska. Ag and N acceptors in ZnO: An *ab initio* study of acceptor pairing, doping efficiency, and the role of hydrogen. *Physical Review B*, 85(16):165212, April 2012. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.165212>, doi:10.1103/PhysRevB.85.165212.
- [51] S. M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, third edition edition, 2007.
- [52] K. Sarpatwari, O. O. Awadelkarim, M. W. Allen, S. M. Durbin, and S. E. Mohny. Extracting the Richardson constant: IrOx/n-ZnO Schottky diodes. *Applied Physics Letters*, 94(24):242110, June 2009. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3156031>, doi:10.1063/1.3156031.
- [53] S. K. Cheung and N. W. Cheung. Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Applied Physics Letters*, 49(2):85–87, July 1986. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.97359>, doi:10.1063/1.97359.
- [54] R. F. Schmitsdorf. Explanation of the linear correlation between barrier heights and ideality factors of real metal-semiconductor contacts by laterally nonuniform Schottky barriers. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 15(4):1221, July 1997. URL: <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/15/4/10.1116/1.589442>, doi:10.1116/1.589442.
- [55] Holger von Wenckstern, Gisela Biehne, R. Abdel Rahman, Holger Hochmuth, Michael Lorenz, and Marius Grundmann. Mean barrier height of Pd Schottky contacts on ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 88(9):092102, February 2006. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2180445>, doi:10.1063/1.2180445.
- [56] A. M. Hyland, R. A. Makin, S. M. Durbin, and M. W. Allen. Giant improvement in the rectifying performance of oxidized Schottky contacts to ZnO. *Journal of Applied Physics*, 121(2):024501, January 2017. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4973487>, doi:10.1063/1.4973487.

- [57] H. L. Mosbacker, Y. M. Strzhemechny, B. D. White, P. E. Smith, D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, and L. J. Brillson. Role of near-surface states in ohmic-Schottky conversion of Au contacts to ZnO. *Applied Physics Letters*, 87(1):012102, July 2005. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1984089>, doi:10.1063/1.1984089.
- [58] Yong-Jin Kim, Chul-Ho Lee, Young Joon Hong, Gyu-Chul Yi, Sung Soo Kim, and Hyeonsik Cheong. Controlled selective growth of ZnO nanorod and microrod arrays on Si substrates by a wet chemical method. *Applied Physics Letters*, 89(16):163128, October 2006. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2364162>, doi:10.1063/1.2364162.
- [59] K. Ip, G.T. Thaler, Hyucksoo Yang, Sang Youn Han, Yuanjie Li, D.P. Norton, S.J. Pearton, Soowhan Jang, and F. Ren. Contacts to ZnO. *Journal of Crystal Growth*, 287(1):149–156, January 2006. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024805011851>, doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.10.059.
- [60] L. J. Brillson, H. L. Mosbacker, M. J. Hetzer, Y. Strzhemechny, G. H. Jessen, D. C. Look, G. Cantwell, J. Zhang, and J. J. Song. Dominant effect of near-interface native point defects on ZnO Schottky barriers. *Applied Physics Letters*, 90(10):102116, March 2007. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2711536>, doi:10.1063/1.2711536.
- [61] D.C. Look. Quantitative analysis of surface donors in ZnO. *Surface Science*, 601(23):5315–5319, December 2007. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602807009557>, doi:10.1016/j.susc.2007.09.030.
- [62] M. W. Allen, C. H. Swartz, T. H. Myers, T. D. Veal, C. F. McConville, and S. M. Durbin. Bulk transport measurements in ZnO: The effect of surface electron layers. *Physical Review B*, 81(7):075211, February 2010. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.075211>, doi:10.1103/PhysRevB.81.075211.
- [63] R. Heinhold, G. T. Williams, S. P. Cooil, D. A. Evans, and M. W. Allen. Influence of polarity and hydroxyl termination on the band bending at ZnO surfaces. *Physical Review B*, 88(23):235315, December 2013. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.235315>, doi:10.1103/PhysRevB.88.235315.
- [64] Robert Heinhold, Simon P. Cooil, D. Andrew Evans, and Martin W. Allen. Stability of the Surface Electron Accumulation Layers on the Nonpolar (1010) and (1120) Faces of ZnO. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(42):24575–24582, October 2014. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp507820m>, doi:10.1021/jp507820m.
- [65] M. W. Allen and S. M. Durbin. Influence of oxygen vacancies on Schottky contacts to ZnO. *Applied Physics Letters*, 92(12):122110, March 2008. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2894568>, doi:10.1063/1.2894568.
- [66] L. F. J. Piper, A. R. H. Preston, A. Fedorov, S. W. Cho, A. DeMasi, and K. E. Smith. Direct evidence of metallicity at ZnO (0001) (1 × 1) surfaces from angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 81(23):233305, June 2010. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.233305>, doi:10.1103/PhysRevB.81.233305.
- [67] B. J. Coppa, C. C. Fulton, S. M. Kiesel, R. F. Davis, C. Pandarinath, J. E. Burnette, R. J. Nemanich, and D. J. Smith. Structural, microstructural, and electrical properties of gold films and Schottky contacts on remote plasma-cleaned, n-type ZnO{0001} surfaces. *Journal of Applied Physics*, 97(10):103517, May 2005. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1898436>, doi:10.1063/1.1898436.
- [68] L.J. Brillson, H.L. Mosbacker, D.L. Doust, Y. Dong, Z.-Q. Fang, D.C. Look, G. Cantwell, J. Zhang, and J.J. Song. Nanoscale depth-resolved cathodoluminescence spectroscopy of ZnO surfaces and metal interfaces. *Superlattices and Microstructures*, 45(4-5):206–213, April 2009. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603608002516>, doi:10.1016/j.spmi.2008.11.008.
- [69] T. Nagata, J. Volk, M. Haemori, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, R. Hayakawa, M. Yoshitake, S. Ueda, K. Kobayashi, and T. Chikyow. Schottky barrier height behavior of Pt–Ru alloy contacts on single-crystal n-ZnO. *Journal of Applied Physics*, 107(10):103714, May 2010. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3427562>, doi:10.1063/1.3427562.

- [70] Zhong Lin Wang and Jinhui Song. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science (New York, N.Y.)*, 312(5771):242–246, April 2006. doi:10.1126/science.1124005.
- [71] X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang. Direct-Current Nanogenerator Driven by Ultrasonic Waves. *Science*, 316(5821):102–105, April 2007. URL: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1139366>, doi:10.1126/science.1139366.
- [72] Zhong Lin Wang. Progress in Piezotronics and Piezo-Phototronics. *Advanced Materials*, 24(34):4632–4646, September 2012. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201104365>, doi:10.1002/adma.201104365.
- [73] Zhong Lin Wang, Wenzhuo Wu, and Christian Falconi. Piezotronics and piezo-phototronics with third-generation semiconductors. *MRS Bulletin*, 43(12):922–927, December 2018. URL: <http://link.springer.com/10.1557/mrs.2018.263>, doi:10.1557/mrs.2018.263.
- [74] Caofeng Pan, Junyi Zhai, and Zhong Lin Wang. Piezotronics and Piezo-phototronics of Third Generation Semiconductor Nanowires. *Chemical Reviews*, 119(15):9303–9359, August 2019. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00599>, doi:10.1021/acs.chemrev.8b00599.
- [75] Yan Zhang, Ying Liu, and Zhong Lin Wang. Fundamental Theory of Piezotronics. *Advanced Materials*, 23(27):3004–3013, July 2011. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201100906>, doi:10.1002/adma.201100906.
- [76] Yifan Gao and Zhong Lin Wang. Electrostatic Potential in a Bent Piezoelectric Nanowire. The Fundamental Theory of Nanogenerator and Nanopiezotronics. *Nano Letters*, 7(8):2499–2505, August 2007. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl071310j>, doi:10.1021/nl071310j.
- [77] Pei Lin, Xiaoqin Yan, Feng Li, Junli Du, Jingjing Meng, and Yue Zhang. Polarity-Dependent Piezotronic Effect and Controllable Transport Modulation of ZnO with Multifield Coupled Interface Engineering. *Advanced Materials Interfaces*, 4(3):1600842, February 2017. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/admi.201600842>, doi:10.1002/admi.201600842.
- [78] Youfan Hu, Benjamin D. B. Klein, Yuanjie Su, Simiao Niu, Ying Liu, and Zhong Lin Wang. Temperature Dependence of the Piezotronic Effect in ZnO Nanowires. *Nano Letters*, 13(11):5026–5032, November 2013. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl401702g>, doi:10.1021/nl401702g.
- [79] Marin Alexe, Stephan Senz, Markus Andreas Schubert, Dietrich Hesse, and Ulrich Gösele. Energy Harvesting Using Nanowires? *Advanced Materials*, 20(21):4021–4026, November 2008. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200800272>, doi:10.1002/adma.200800272.
- [80] Zhong Lin Wang. Energy Harvesting Using Piezoelectric Nanowires—A Correspondence on “Energy Harvesting Using Nanowires?” by Alexe et al. *Advanced Materials*, 21(13):1311–1315, April 2009. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200802638>, doi:10.1002/adma.200802638.
- [81] Youfan Hu, Long Lin, Yan Zhang, and Zhong Lin Wang. Replacing a Battery by a Nanogenerator with 20 V Output. *Advanced Materials*, 24(1):110–114, January 2012. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201103727>, doi:10.1002/adma.201103727.
- [82] Jin Liu, Peng Fei, Jinhui Song, Xudong Wang, Changshi Lao, Rao Tummala, and Zhong Lin Wang. Carrier Density and Schottky Barrier on the Performance of DC Nanogenerator. *Nano Letters*, 8(1):328–332, January 2008. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl0728470>, doi:10.1021/nl0728470.
- [83] Yifan Gao and Zhong Lin Wang. Equilibrium Potential of Free Charge Carriers in a Bent Piezoelectric Semiconductive Nanowire. *Nano Letters*, 9(3):1103–1110, March 2009. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl803547f>, doi:10.1021/nl803547f.

- [84] Jun Zhou, Peng Fei, Yudong Gu, Wenjie Mai, Yifan Gao, Rusen Yang, Gang Bao, and Zhong Lin Wang. Piezoelectric-Potential-Controlled Polarity-Reversible Schottky Diodes and Switches of ZnO Wires. *Nano Letters*, 8(11):3973–3977, November 2008. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl802497e>, doi:10.1021/nl802497e.
- [85] Peng Fei, Ping-Hung Yeh, Jun Zhou, Sheng Xu, Yifan Gao, Jinhui Song, Yudong Gu, Yanyi Huang, and Zhong Lin Wang. Piezoelectric Potential Gated Field-Effect Transistor Based on a Free-Standing ZnO Wire. *Nano Letters*, 9(10):3435–3439, October 2009. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl901606b>, doi:10.1021/nl901606b.
- [86] Weihua Liu, Minbaek Lee, Lei Ding, Jie Liu, and Zhong Lin Wang. Piezopotential Gated NanowireNanotube Hybrid Field-Effect Transistor. *Nano Letters*, 10(8):3084–3089, August 2010. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl1017145>, doi:10.1021/nl1017145.
- [87] Wenzhuo Wu and Zhong Lin Wang. Piezotronic Nanowire-Based Resistive Switches As Programmable Electromechanical Memories. *Nano Letters*, 11(7):2779–2785, July 2011. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl201074a>, doi:10.1021/nl201074a.
- [88] Wenzhuo Wu, Xiaonan Wen, and Zhong Lin Wang. Taxel-Addressable Matrix of Vertical-Nanowire Piezotronic Transistors for Active and Adaptive Tactile Imaging. *Science*, 340(6135):952–957, May 2013. URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1234855>, doi:10.1126/science.1234855.
- [89] Matt Law, Lori E. Greene, Justin C. Johnson, Richard Saykally, and Peidong Yang. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials*, 4(6):455–459, June 2005. URL: <http://www.nature.com/articles/nmat1387>, doi:10.1038/nmat1387.
- [90] Punniamoorthy Ravirajan, Ana M. Peiró, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Graetzel, Donal D. C. Bradley, James R. Durrant, and Jenny Nelson. Hybrid Polymer/Zinc Oxide Photovoltaic Devices with Vertically Oriented ZnO Nanorods and an Amphiphilic Molecular Interface Layer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(15):7635–7639, April 2006. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0571372>, doi:10.1021/jp0571372.
- [91] Min-Teng Chen, Ming-Pei Lu, Yi-Jen Wu, Jinhui Song, Chung-Yang Lee, Ming-Yen Lu, Yu-Cheng Chang, Li-Jen Chou, Zhong Lin Wang, and Lih-Juann Chen. Near UV LEDs Made with in Situ Doped p-n Homojunction ZnO Nanowire Arrays. *Nano Letters*, 10(11):4387–4393, November 2010. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl101907h>, doi:10.1021/nl101907h.
- [92] Sheng Chu, Guoping Wang, Weihang Zhou, Yuqing Lin, Leonid Chernyak, Jianze Zhao, Jieying Kong, Lin Li, Jingjian Ren, and Jianlin Liu. Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires. *Nature Nanotechnology*, 6(8):506–510, August 2011. URL: <http://www.nature.com/articles/nnano.2011.97>, doi:10.1038/nnano.2011.97.
- [93] Simas Rackauskas, Nadia Barbero, Claudia Barolo, and Guido Viscardi. ZnO Nanowire Application in Chemoresistive Sensing: A Review. *Nanomaterials*, 7(11):381, November 2017. URL: <http://www.mdpi.com/2079-4991/7/11/381>, doi:10.3390/nano7110381.
- [94] Zhong Lin Wang. Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, 7(6):26–33, June 2004. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S136970210400286X>, doi:10.1016/S1369-7021(04)00286-X.
- [95] A. Król, P. Pomastowski, K. Rafińska, V. Railean-Plugaru, and B. Buszewski. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in Colloid and Interface Science*, 249:37–52, November 2017. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868617301197>, doi:10.1016/j.cis.2017.07.033.
- [96] Ye Sun, Gareth M. Fuge, and Michael N.R. Ashfold. Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods. *Chemical Physics Letters*, 396(1-3):21–26, September 2004. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261404011650>, doi:10.1016/j.cplett.2004.07.110.
- [97] Y. W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, D. P. Norton, F. Ren, and P. H. Fleming. Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 81(16):3046–3048, October 2002. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1512829>, doi:10.1063/1.1512829.

- [98] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung, and Gyu-Chul Yi. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. *Applied Physics Letters*, 80(22):4232–4234, June 2002. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1482800>, doi:10.1063/1.1482800.
- [99] Zhong Lin Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(25):R829–R858, June 2004. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/16/25/R01>, doi:10.1088/0953-8984/16/25/R01.
- [100] Sheng Xu and Zhong Lin Wang. One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. *Nano Research*, 4(11):1013–1098, November 2011. URL: <http://link.springer.com/10.1007/s12274-011-0160-7>, doi:10.1007/s12274-011-0160-7.
- [101] M. Andrés Vergés, A. Mifsud, and C. J. Serna. Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86(6):959–963, 1990. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=FT9908600959>, doi:10.1039/FT9908600959.
- [102] Lionel Vayssieres, Karin Keis, Sten-Eric Lindquist, and Anders Hagfeldt. Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(17):3350–3352, May 2001. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp010026s>, doi:10.1021/jp010026s.
- [103] L. Vayssieres. Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions. *Advanced Materials*, 15(5):464–466, March 2003. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200390108/abstract>, doi:10.1002/adma.200390108.
- [104] Michael N.R. Ashfold, Rachel P. Doherty, N. George Ndifor-Angwafor, D. Jason Riley, and Ye Sun. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Thin Solid Films*, 515(24):8679–8683, October 2007. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609007004580>, doi:10.1016/j.tsf.2007.03.122.
- [105] Lori E. Greene, Matt Law, Dawud H. Tan, Max Montano, Josh Goldberger, Gabor Somorjai, and Peidong Yang. General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds. *Nano Letters*, 5(7):1231–1236, July 2005. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl050788p>, doi:10.1021/nl050788p.
- [106] Janice E. Boercker, Jillian B. Schmidt, and Eray S. Aydil. Transport Limited Growth of Zinc Oxide Nanowires. *Crystal Growth & Design*, 9(6):2783–2789, June 2009. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cg900021u>, doi:10.1021/cg900021u.
- [107] Jayce J. Cheng, Samuel M. Nicaise, Karl K. Berggren, and Silvija Gradečak. Dimensional Tailoring of Hydrothermally Grown Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Nano Letters*, 16(1):753–759, January 2016. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b04625>, doi:10.1021/acs.nanolett.5b04625.
- [108] Ondřej Černohorský, Jan Grym, Hana Faitová, Nikola Bašinová, Šárka Kučerová, Roman Yatskiv, and Jozef Veselý. Modeling of Solution Growth of ZnO Hexagonal Nanorod Arrays in Batch Reactors. *Crystal Growth & Design*, 20(5):3347–3357, May 2020. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.0c00144>, doi:10.1021/acs.cgd.0c00144.
- [109] Thomas Cossuet, Estelle Appert, Jean-Luc Thomassin, and Vincent Consonni. Polarity-Dependent Growth Rates of Selective Area Grown ZnO Nanorods by Chemical Bath Deposition. *Langmuir*, 33(25):6269–6279, June 2017. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.7b00935>, doi:10.1021/acs.langmuir.7b00935.
- [110] Peter Rudolph, Thomas F. Kuech, and Tatau Nishinga. *Handbook of crystal growth*. Elsevier, Amsterdam, 2nd rev. ed edition, 2015.
- [111] Henk G. Merkus. *Particle size measurements: fundamentals, practice, quality*. Number v. 17 in Particle technology series. Springer, New York?, 2009. OCLC: ocn244766026.
- [112] T. Nagata, P. Ahmet, Y.Z. Yoo, K. Yamada, K. Tsutsui, Y. Wada, and T. Chikyow. Schottky metal library for ZNO-based UV photodiode fabricated by the combinatorial ion beam-assisted deposition. *Applied Surface Science*, 252(7):2503–2506, January 2006. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433205011724>, doi:10.1016/j.apsusc.2005.05.085.

- [113] J. Volk, T. Nagata, R. Erdélyi, I. Bársony, A. L. Tóth, I. E. Lukács, Zs Czigány, H. Tomimoto, Y. Shingaya, and T. Chikyow. Highly Uniform Epitaxial ZnO Nanorod Arrays for Nanopiezotronics. *Nanoscale Research Letters*, 4(7):699, July 2009. URL: <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1007/s11671-009-9302-1>, doi:10.1007/s11671-009-9302-1.
- [114] Sheng Xu, Yaguang Wei, Melanie Kirkham, Jin Liu, Wenjie Mai, Dragomir Davidovic, Robert L. Snyder, and Zhong Lin Wang. Patterned Growth of Vertically Aligned ZnO Nanowire Arrays on Inorganic Substrates at Low Temperature without Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 130(45):14958–14959, November 2008. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja806952j>, doi:10.1021/ja806952j.
- [115] Yangyang Zhang, Manoj K. Ram, Elias K. Stefanakos, and D. Yogi Goswami. Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires. *Journal of Nanomaterials*, 2012:1–22, 2012. URL: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/624520/>, doi:10.1155/2012/624520.
- [116] Róbert Erdélyi, Takahiro Nagata, David J. Rogers, Ferechteh H. Teherani, Zsolt E. Horváth, Zoltán Lábadi, Zsófia Baji, Yutaka Wakayama, and János Volk. Investigations into the Impact of the Template Layer on ZnO Nanowire Arrays Made Using Low Temperature Wet Chemical Growth. *Crystal Growth & Design*, 11(6):2515–2519, June 2011. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cg2002755>, doi:10.1021/cg2002755.
- [117] Zs. Baji, Z. Lábadi, Gy. Molnár, B. Pécz, K. Vad, Z.E. Horváth, P.J. Szabó, T. Nagata, and J. Volk. Highly conductive epitaxial ZnO layers deposited by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 562:485–489, July 2014. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609014004519>, doi:10.1016/j.tsf.2014.04.047.
- [118] D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, A. Ougazzaden, S. Gautier, L. Divay, A. Lussion, O. Durand, F. Wyczisk, G. Garry, T. Monteiro, M. R. Correia, M. Peres, A. Neves, D. McGrouther, J. N. Chapman, and M. Razeghi. Use of ZnO thin films as sacrificial templates for metal organic vapor phase epitaxy and chemical lift-off of GaN. *Applied Physics Letters*, 91(7):071120, August 2007. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2770655>, doi:10.1063/1.2770655.
- [119] M. Zerdali, S. Hamzaoui, F.H. Teherani, and D. Rogers. Growth of ZnO thin film on SiO₂/Si substrate by pulsed laser deposition and study of their physical properties. *Materials Letters*, 60(4):504–508, February 2006. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X05009055>, doi:10.1016/j.matlet.2005.09.024.
- [120] Taeyoung Kim, Michiko Yoshitake, Shinjiro Yagyu, Slavomir Nemsak, Takahiro Nagata, and Toyohiro Chikyow. XPS study on band alignment at PtO-terminated ZnO(0001) interface. *Surface and Interface Analysis*, 42(10-11):1528–1531, October 2010. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sia.3601>, doi:10.1002/sia.3601.
- [121] Á. Németh, Cs. Major, M. Fried, Z. Lábadi, and I. Bársony. Spectroscopic ellipsometry study of transparent conductive ZnO layers for CIGS solar cell applications. *Thin Solid Films*, 516(20):7016–7020, August 2008. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609007019980>, doi:10.1016/j.tsf.2007.12.012.
- [122] Bob Baoping He. Introduction to two-dimensional X-ray diffraction. *Powder Diffraction*, 18(2):71–85, June 2003. URL: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S088571560007569/type/journal_article, doi:10.1154/1.1577355.
- [123] Yong Zhu. Mechanics of Crystalline Nanowires: An Experimental Perspective. *Applied Mechanics Reviews*, 69(1):010802, January 2017. URL: <https://asmedigitalcollection.asme.org/appliedmechanicsreviews/article/doi/10.1115/1.4035511/421536/Mechanics-of-Crystalline-Nanowires-An-Experimental>, doi:10.1115/1.4035511.
- [124] Szabó, Zoltán. Vékonyréteg és nanoszerkezetű cink-oxid tervezett szintézise és vizsgálata optoelektronikai eszközök számára. 2017. URL: https://repozitorium.omikk.bme.hu/bitstream/handle/10890/5378/tezis_hun.pdf?sequence=3&isAllowed=y.

- [125] János Volk, Zoltán Szabó, Róbert Erdélyi, and Nguyen Q. Khánh. Engineered ZnO nanowire arrays using different nanopatterning techniques. page 82631L, San Francisco, California, USA, February 2012. URL: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.911204>, doi:10.1117/12.911204.
- [126] András Deák. Nanorészecskés Langmuir- és Langmuir- Blodgett-filmek: előállítás és jellemzés. 2007.
- [127] N.Q. Khánh, I. Lukács, Gy. Sáfrán, R. Erdélyi, E. Fülöp, A. Deák, and J. Volk. Effect of nanosphere monolayer on the morphology of ZnO nanowires grown by hydrothermal method. *Materials Letters*, 79:242–244, July 2012. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X12005277>, doi:10.1016/j.matlet.2012.04.038.
- [128] Z. Szabó, J. Volk, E. Fülöp, A. Deák, and I. Bársony. Regular ZnO nanopillar arrays by nanosphere photolithography. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 11(1):1–7, February 2013. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1569441012000831>, doi:10.1016/j.photonics.2012.06.009.
- [129] Stephen Y. Chou. Nanoimprint Lithography and Lithographically Induced Self-Assembly. *MRS Bulletin*, 26(7):512–517, July 2001. URL: <http://link.springer.com/10.1557/mrs2001.122>, doi:10.1557/mrs2001.122.
- [130] Nazrin Kooy, Khairudin Mohamed, Lee Tze Pin, and Ooi Su Guan. A review of roll-to-roll nanoimprint lithography. *Nanoscale Research Letters*, 9(1):320, December 2014. URL: <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-9-320>, doi:10.1186/1556-276X-9-320.
- [131] Seungjun Oh, Takahiro Nagata, János Volk, and Yutaka Wakayama. Nanoimprint for Fabrication of Highly Ordered Epitaxial ZnO Nanorods on Transparent Conductive Oxide Films. *Applied Physics Express*, 5(9):095003, August 2012. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/APEX.5.095003>, doi:10.1143/APEX.5.095003.
- [132] Hongyu Wang and Yong Zhu. Mechanical Properties of Nanowires. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, page B9780128224250000798. Elsevier, 2022. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128224250000798>, doi:10.1016/B978-0-12-822425-0.00079-8.
- [133] S. Perisanu, V. Gouttenoire, P. Vincent, A. Ayari, M. Choueib, M. Bechelany, D. Cornu, and S. T. Purcell. Mechanical properties of SiC nanowires determined by scanning electron and field emission microscopies. *Physical Review B*, 77(16):165434, April 2008. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.165434>, doi:10.1103/PhysRevB.77.165434.
- [134] Qingquan Qin, Feng Xu, Yongqing Cao, Paul I. Ro, and Yong Zhu. Measuring True Young’s Modulus of a Cantilevered Nanowire: Effect of Clamping on Resonance Frequency. *Small*, 8(16):2571–2576, August 2012. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201200314>, doi:10.1002/sml.201200314.
- [135] Kathryn F Murphy, Lisa Y Chen, and Daniel S Gianola. Effect of organometallic clamp properties on the apparent diversity of tensile response of nanowires. *Nanotechnology*, 24(23):235704, June 2013. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/24/23/235704>, doi:10.1088/0957-4484/24/23/235704.
- [136] Róbert Erdélyi. Synthesis and mechanical characterization of wet chemically grown ZnO nanowires for nanoelectromechanical sensors: Nedves kémiai úton növesztett ZnO nanoszálak előállítása és vizsgálata nanoelektromechanikai érzékelők fejlesztése céljából. Pannon Egyetem, 2014. URL: <http://real-phd.mtak.hu/526/>, doi:10.18136/PE.2014.558.
- [137] R. Erdélyi, V. Halász, Z. Szabó, I.E. Lukács, and J. Volk. Mechanical characterization of epitaxially grown zinc oxide nanorods. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(6):1050–1053, March 2012. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386947711000488>, doi:10.1016/j.physe.2011.02.003.
- [138] John E. Sader, Ian Larson, Paul Mulvaney, and Lee R. White. Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers. *Review of Scientific Instruments*, 66(7):3789–3798, July 1995. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1145439>, doi:10.1063/1.1145439.

- [139] J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, and P. K. Hansma. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 64(2):403–405, February 1993. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1144209>, doi:10.1063/1.1144209.
- [140] John E. Sader, James W. M. Chon, and Paul Mulvaney. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Review of Scientific Instruments*, 70(10):3967–3969, October 1999. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1150021>, doi:10.1063/1.1150021.
- [141] Jeffrey L. Hutter and John Bechhoefer. Calibration of atomic-force microscope tips. *Review of Scientific Instruments*, 64(7):1868–1873, July 1993. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1143970>, doi:10.1063/1.1143970.
- [142] E. Liu, B. Blanpain, and J.P. Celis. Calibration procedures for frictional measurements with a lateral force microscope. *Wear*, 192(1-2):141–150, March 1996. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0043164895067841>, doi:10.1016/0043-1648(95)06784-1.
- [143] Robert G. Cain, Simon Biggs, and Neil W. Page. Force Calibration in Lateral Force Microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227(1):55–65, July 2000. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979700968401>, doi:10.1006/jcis.2000.6840.
- [144] Stefan Ecke, Roberto Raiteri, Elmar Bonaccorso, Christof Reiner, Hans-Jörg Deiseroth, and Hans-Jürgen Butt. Measuring normal and friction forces acting on individual fine particles. *Review of Scientific Instruments*, 72(11):4164–4170, November 2001. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1406934>, doi:10.1063/1.1406934.
- [145] M. Varenberg, I. Etsion, and G. Halperin. An improved wedge calibration method for lateral force in atomic force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 74(7):3362–3367, July 2003. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1584082>, doi:10.1063/1.1584082.
- [146] Rachel J. Cannara, Michael Eglin, and Robert W. Carpick. Lateral force calibration in atomic force microscopy: A new lateral force calibration method and general guidelines for optimization. *Review of Scientific Instruments*, 77(5):053701, May 2006. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2198768>, doi:10.1063/1.2198768.
- [147] Q. Li, K.-S. Kim, and A. Rydberg. Lateral force calibration of an atomic force microscope with a diamagnetic levitation spring system. *Review of Scientific Instruments*, 77(6):065105, June 2006. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2209953>, doi:10.1063/1.2209953.
- [148] János Volk, János Radó, Zsófia Baji, and Róbert Erdélyi. Mechanical Characterization of Two-Segment Free-Standing ZnO Nanowires Using Lateral Force Microscopy. *Nanomaterials*, 12(23):4120, November 2022. URL: <https://www.mdpi.com/2079-4991/12/23/4120>, doi:10.3390/nano12234120.
- [149] Jinhui Song, Xudong Wang, Elisa Riedo, and Zhong L. Wang. Elastic Property of Vertically Aligned Nanowires. *Nano Letters*, 5(10):1954–1958, October 2005. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl051334v>, doi:10.1021/nl051334v.
- [150] Chunsheng Lu, Robert Danzer, and Franz Dieter Fischer. Fracture statistics of brittle materials: Weibull or normal distribution. *Physical Review E*, 65(6):067102, June 2002. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.65.067102>, doi:10.1103/PhysRevE.65.067102.
- [151] Yujie Chen and Xiaozhou Liao. Mechanical Behaviors of Semiconductor Nanowires. In *Semiconductors and Semimetals*, volume 94, pages 109–158. Elsevier, 2016. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0080878415000356>, doi:10.1016/bs.semsem.2015.07.001.
- [152] S Hoffmann, F Östlund, J Michler, H J Fan, M Zacharias, S H Christiansen, and C Ballif. Fracture strength and Young’s modulus of ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 18(20):205503, May 2007. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/18/20/205503>, doi:10.1088/0957-4484/18/20/205503.
- [153] N. Sakagami. Variation of electrical properties on growth sectors of ZnO single crystals. *J. Cryst. Growth*, 229, 2001. doi:10.1016/S0022-0248(01)01126-5.

- [154] Kentaro Watanabe, Takahiro Nagata, Seungjun Oh, Yutaka Wakayama, Takashi Sekiguchi, János Volk, and Yoshiaki Nakamura. Arbitrary cross-section SEM-cathodoluminescence imaging of growth sectors and local carrier concentrations within micro-sampled semiconductor nanorods. *Nature Communications*, 7(1):10609, April 2016. URL: <http://www.nature.com/articles/ncomms10609>, doi:10.1038/ncomms10609.
- [155] K Kanaya and S Okayama. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 5(1):43–58, January 1972. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/5/1/308>, doi:10.1088/0022-3727/5/1/308.
- [156] N. C. Giles, Chunchuan Xu, M. J. Callahan, Buguo Wang, J. S. Neal, and L. A. Boatner. Effects of phonon coupling and free carriers on band-edge emission at room temperature in n-type ZnO crystals. *Applied Physics Letters*, 89(25):251906, December 2006. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2410225>, doi:10.1063/1.2410225.
- [157] Kentaro Watanabe, Takahiro Nagata, Yutaka Wakayama, Takashi Sekiguchi, Róbert Erdélyi, and János Volk. Band-Gap Deformation Potential and Elasticity Limit of Semiconductor Free-Standing Nanorods Characterized *in Situ* by Scanning Electron Microscope–Cathodoluminescence Nanospectroscopy. *ACS Nano*, 9(3):2989–3001, March 2015. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nm507159u>, doi:10.1021/nm507159u.
- [158] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, K. M. Yu, Y. Zhang, S. S. Mao, R. Kling, C. Kirchner, and A. Waag. Pressure-dependent photoluminescence study of ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, 86(15):153117, April 2005. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1901827>, doi:10.1063/1.1901827.
- [159] Mo-Rigen He, Pan Xiao, Jiong Zhao, Sheng Dai, Fujiiu Ke, and Jing Zhu. Quantifying the defect-dominated size effect of fracture strain in single crystalline ZnO nanowires. *Journal of Applied Physics*, 109(12):123504, June 2011. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3594655>, doi:10.1063/1.3594655.
- [160] J. A. Christman, R. R. Woolcott, A. I. Kingon, and R. J. Nemanich. Piezoelectric measurements with atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1998. doi:10.1063/1.122914.
- [161] David A. Scrymgeour and Julia W. P. Hsu. Correlated Piezoelectric and Electrical Properties in Individual ZnO Nanorods. *Nano Letters*, 8(8):2204–2209, August 2008. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl080704n>, doi:10.1021/nl080704n.
- [162] Alexei Gruverman, Marin Alexe, and Dennis Meier. Piezoresponse force microscopy and nanoferroic phenomena. *Nature Communications*, 10(1):1661, April 2019. URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-09650-8>, doi:10.1038/s41467-019-09650-8.
- [163] Yunseok Kim, Simon J. Kelly, Anna Morozovska, Ehsan Kabiri Rahani, Evgheni Strelcov, Eugene Eliseev, Stephen Jesse, Michael D. Biegalski, Nina Balke, Nicole Benedek, Dmitri Strukov, J. Aarts, Inrok Hwang, Sungtaek Oh, Jin Sik Choi, Taekjib Choi, Bae Ho Park, Vivek B. Shenoy, Peter Maksymovych, and Sergei V. Kalinin. Mechanical Control of Electroresistive Switching. *Nano Letters*, 13(9):4068–4074, September 2013. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl401411r>, doi:10.1021/nl401411r.
- [164] I.B. Kobiakov. Elastic, piezoelectric and dielectric properties of ZnO and CdS single crystals in a wide range of temperatures. *Solid State Communications*, 35(3):305–310, July 1980. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038109880905025>, doi:10.1016/0038-1098(80)90502-5.
- [165] Rolanas Dauksevicius, Rimvydas Gaidys, Eoin P. O’Reilly, and Masoud Seifkar. Finite Element Analysis of Polymer-encapsulated ZnO Nanowire-based Sensor Array Intended for Pressure Sensing in Biometric Applications. *Procedia Engineering*, 168:864–867, 2016. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705816336050>, doi:10.1016/j.proeng.2016.11.292.
- [166] Masoud Seifkar, Björn P. Christian, János Volk, János Radó, István E. Lukács, Rolanas Dauksevicius, Rimvydas Gaidys, Vadim Lebedev, Antoine Viana, and Eoin P. O’Reilly. Direct observation of spontaneous polarization induced electron charge transfer in stressed ZnO nanorods. *Nano Energy*, 43:376–382, January 2018. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221128551730705X>, doi:10.1016/j.nanoen.2017.11.026.

- [167] Christian Falconi, Giulia Mantini, Arnaldo D'Amico, and Zhong Lin Wang. Studying piezoelectric nanowires and nanowalls for energy harvesting. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 139(2):511–519, June 2009. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400509002263>, doi:10.1016/j.snb.2009.02.071.
- [168] Nikolay Petkov, János Volk, Róbert Erdélyi, István Endre Lukács, Takahiro Nagata, Chris Sturm, and M. Grundmann. Contacting ZnO Individual Crystal Facets by Direct Write Lithography. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(36):23891–23898, September 2016. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b05687>, doi:10.1021/acsami.6b05687.
- [169] R. T. Tung. Electron transport at metal-semiconductor interfaces: General theory. *Physical Review B*, 45(23):13509–13523, June 1992. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13509>, doi:10.1103/PhysRevB.45.13509.
- [170] Susumu Noda, Katsuhiko Tomoda, Noritsugu Yamamoto, and Alongkarn Chutinan. Full Three-Dimensional Photonic Bandgap Crystals at Near-Infrared Wavelengths. *Science*, 289(5479):604–606, July 2000. URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.289.5479.604>, doi:10.1126/science.289.5479.604.
- [171] Yoshihiro Akahane, Takashi Asano, Bong-Shik Song, and Susumu Noda. High-Q photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal. *Nature*, 425(6961):944–947, October 2003. URL: <http://www.nature.com/articles/nature02063>, doi:10.1038/nature02063.
- [172] Philip Seliger, Mohammad Mahvash, Chunming Wang, and A. F. J. Levi. Optimization of aperiodic dielectric structures. *Journal of Applied Physics*, 100(3):034310, August 2006. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2221497>, doi:10.1063/1.2221497.
- [173] J. Volk, A. Håkansson, H. T. Miyazaki, T. Nagata, J. Shimizu, and T. Chikyow. Fully engineered homoepitaxial zinc oxide nanopillar array for near-surface light wave manipulation. *Applied Physics Letters*, 92(18):183114, May 2008. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2924282>, doi:10.1063/1.2924282.
- [174] L. Sanchis, A. Håkansson, D. López-Zanón, J. Bravo-Abad, and José Sánchez-Dehesa. Integrated optical devices design by genetic algorithm. *Applied Physics Letters*, 84(22):4460–4462, May 2004. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1738931>, doi:10.1063/1.1738931.
- [175] Andreas Håkansson, Hideki T. Miyazaki, and José Sánchez-Dehesa. Inverse Design for Full Control of Spontaneous Emission Using Light Emitting Scattering Optical Elements. *Physical Review Letters*, 96(15):153902, April 2006. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.153902>, doi:10.1103/PhysRevLett.96.153902.
- [176] Andreas Håkansson and José Sánchez-Dehesa. Optimal design of microscaled scattering optical elements. *Applied Physics Letters*, 87(19):193506, November 2005. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2126134>, doi:10.1063/1.2126134.
- [177] Andreas Håkansson, Francisco Cervera, and José Sánchez-Dehesa. Sound focusing by flat acoustic lenses without negative refraction. *Applied Physics Letters*, 86(5):054102, January 2005. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1852719>, doi:10.1063/1.1852719.
- [178] P F Titchmarsh. Lloyd's single-mirror interference fringes. *Proceedings of the Physical Society*, 53(4):391–402, July 1941. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0959-5309/53/4/304>, doi:10.1088/0959-5309/53/4/304.
- [179] Radó, János. Mikro- és nanométerű erőmérő szerkezetek. URL: http://lib.uni-obuda.hu/sites/lib.uni-obuda.hu/files/Rado_Janos_ertekezes.pdf.
- [180] Abdelsalam Ahmed, Islam Hassan, Maher F. El-Kady, Ali Radhi, Chang Kyu Jeong, Pon-nambalam Ravi Selvaganapathy, Jean Zu, Shenqiang Ren, Qing Wang, and Richard B. Kaner. Integrated Triboelectric Nanogenerators in the Era of the Internet of Things. *Advanced Science*, 6(24):1802230, December 2019. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/advs.201802230>, doi:10.1002/advs.201802230.
- [181] Stefano Palagi and Peer Fischer. Bioinspired microrobots. *Nature Reviews Materials*, 3(6):113–124, May 2018. URL: <https://www.nature.com/articles/s41578-018-0016-9>, doi:10.1038/s41578-018-0016-9.

- [182] Amine El Kacimi, Emmanuelle Pauliac-Vaujour, and Joël Eymery. Flexible Capacitive Piezoelectric Sensor with Vertically Aligned Ultralong GaN Wires. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(5):4794–4800, February 2018. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaami.7b15649>, doi:10.1021/acsaami.7b15649.