

ZÁRÓJELENTÉS

a Piezoelektromos cink-oxid nanoszálak elektromechanikai vizsgálata c.

PD 77578 jelzésű OTKA pályázathoz

A projekt résztvevője/vezetője: Volk János, PhD

A projekt időtartama: 2009. 04. 01- 2012. 09. 30.

Összefoglalás

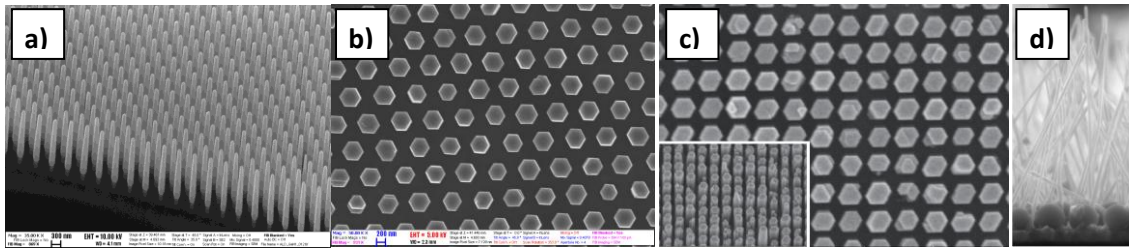
A PD kutató a pályázatban különböző módszereket dolgozott ki vertikálisan rendezett ZnO nanoszálakat növesztésére, valamint elektromos, mechanikai és elektromechanikai vizsgálatára. A rendezett növesztéshez szükséges mintázatot - a korábban már használt elektronsugaras írás mellett – nagyobb felületen alkalmazható, gazdaságosabb, új módszerekkel: nanogömb(foto)litográfia és nanoimprint litográfiával hozta létre. Szintén sikerült kiváltani a korábban használt vezető ZnO egykristály hordozót az alkalmazás szempontjából sokkal fontosabb szigetelő hordozóra (zafír). Mint kiderült a létrejövő nanoszerkezet morfológiáját elsősorban a magréteg kristálytani jellemzői és csak kevésbé az érdekesség befolyásolja. A nedves kémiai növesztett egyedi nanoszálak piezoelektromos aktivitását pásztázó tűszondás módszerrel igazolta. A nanoszálak pásztázó elektronmikroszkópban végzett rendkívül érzékeny hajlítási vizsgálatai kimutatták, hogy a nanoszál hajlítási modulusza lényegesen elmarad a tömbi értéktől. A egyedi nanoszálak elektromechanikai vizsgálatai mellett a PD kutató egy új típusú erőmérő szenzort is tervezett, ill. tesztelt, melyben a nanoszál okozta deformáció az alatt lévő réteg vezetőképességének változása alapján olvasható ki.

Az elért eredmények részletes ismertetése

Különböző átmérőjű homoepitaxiális ZnO nanoszálak előállítás

A kutató és munkatársai a pályázati munka során számos különböző átmérőjű (15-350 nm) és hosszú (0,5-20 μm) epitaxiális ZnO nanoszálakat/rudakat (nanowire/rod, NW/NR) hozott létre a munkatervben is említett elektronsugaras direkt írásos módszer [1], ill. több új alternatív mintázási módszer kidolgozásával (1. ábra). A különböző kidolgozott mintapreparációs módszerek között szerepelt az egészen vékony (15-40 nm), hosszú (5-20 μm), de rendezetlenül elhelyezkedő nanoszálak előállítására alkalmas nanogömb litográfia, melynek során a kis átmérő a golyók és a hordozó felülete által közrezárt térrészben kialakuló kiürült növesztő oldatnak volt köszönhető [2]. Nagyobb átmérőjű, de rendezett nanoszerkezetek kialakításra a nanoimprint és nanogömb fotolitográfiai módszer tűnt a legalkalmasabbnak a lassú, költséges és csak kis felületekre alkalmazható elektronsugaras írással szemben. Előbbi módszer esetén a mintázatot egy - a polimer rétegbe préselt - mestermaszk (stamp) segítségével készüli [3], míg az NSPL litográfia esetén a megvilágító UV fényt fényérzékeny polimer réteg felületén kialakított önszerveződő szilika vagy

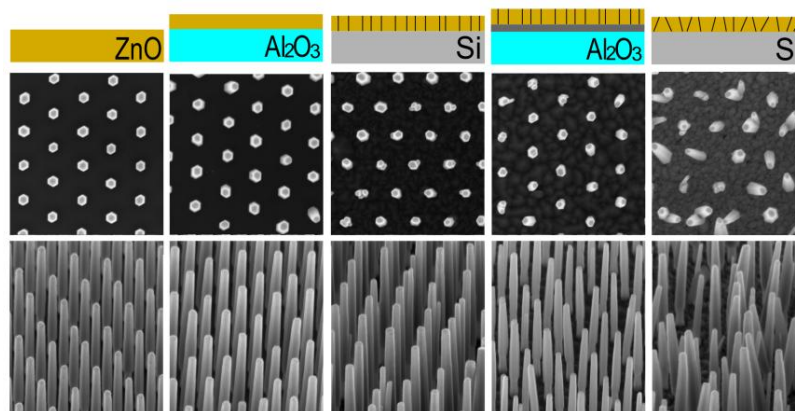
polisztirol nanogömb réteggel hoztuk létre [4]. Emellett alkalmaztuk még az atomi erőmikroszkópos direkt írásos módszert is, melynek segítségével kis átmérőjű (30-40 nm) ZnO nanorudakat sikerült sűrűn rendezett struktúrában létrehozni [5]. A hordozót beborító maszkrétegben (template) kialakított mintázat mellett nagy szerepe volt a kialakított geometriára a nedves kémiai növesztési módszer paramétereinek is (prekurzor koncentráció, hőmérsékleti rámpa, idő, pH, adalékanyag stb.).



1. **ábra:** Különböző mintázatkészítési módszerrel előállított rendezett ZnO nanoszál/rúd tömbök: elektronsugaras írással (a), nanogömb fotolitográfiával (b), nanoimprint litográfiával (c), ill. nanogömb litográfiával

A hordozó hatása a növesztett ZnO nanoszálakra

A pályázat tárgyát képező integrált erőmérő megvalósításának feltétele, hogy az egyes lábakat alkotó vertikális ZnO nanorudak a hordozó oldaláról egymástól elektromosan el legyenek szigetelve. Ez azt jelenti, hogy az eddig használt ZnO egykristály hordozót - mely nem tekinthető szigetelőnek ($\sim 150 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$) - egy alternatív hordozóval kell kiváltani. A PD Kutató intézeti munkatársakat és nemzetközi kapcsolatokat bevonva öt különböző hordozó/ZnO magréteg kombinációt hasonlított össze a növesztett nanorudak rendezettsége és a felület vezetőképessége szempontjából. Az XRD, SEM és AFM mérések kimutatták, hogy a rendezettséget a magréteg kristálytani tulajdonságai (textúra, szemcseméret) határozzák meg [6], és az erőmérő szempontjából a legalkalmasabb választás a lézer ablációval (0001) zafírra leválasztott vékony ZnO réteg. Az így létrehozott epitaxiális réteg jól vezet, viszont lokális bemetszéssel (pl. fókuszált ionsugárral) - a kiváló szigetelőnek számító zafírnak köszönhetően - a lábak alulról egymástól szigeteltek lesznek. A mért ellenállás $>500 \text{ MOhm}$, így az erő hatására történt kis jel is elvileg érzékelhető az eszközön.

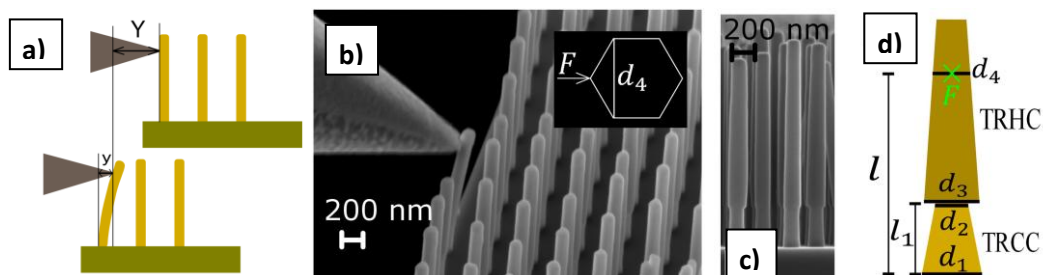


2. **ábra:** A magréteg hatása a ZnO nanoszerkezetre. Az összehasonlított magrétegek (balról jobbra): ZnO egykristály, PLD ZnO/zafír, PLD ZnO/Si, PLD ZnO/Pt/zafír, porlasztott ZnO/Si

Még újabb eredmény, hogy a PD kutató kezdeményezésére az MFA-ban sikerült epitaxiális ZnO réteget növeszteni (0001) nem adalékolt és p-típusú GaN rétegre. A 2"-es hordozóra növesztett nanoszálak geometriai rendezettsége (1a. ábra) az egykristályos ZnO mintákkal vetekszik (2a. ábra). A tervek szerint az elektromos mérésekkel kiegészített tanulmányt az OTKA szám feltüntetésével még idén elküldik az Applied Physics Letters szerkesztőségének.

A nanoszálak mechanikai vizsgálata nanomanipulátor segítségével. A hajlítószilárdság és a Young modulus meghatározása számítógépes szimulációk segítségével

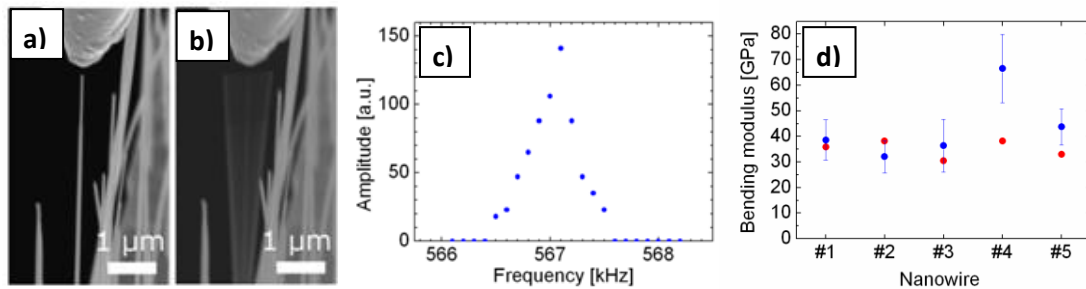
A hajlítási kísérleteket a PD Kutató egy pásztázó elektronmikroszkópban végezte egy olyan nanomanipulátor karra szerelt AFM tűvel, melynek rugóállandóját előzőleg rezonancia frekvencia kimérésével kalibrálta (3.a-b ábra). A módszer fő előnye az általában használt dinamikus módszerekkel szemben, hogy a hajlítás kontrollált pontban és kristálytani irányban végezhető el. A mérőszonda és nanoszál elhajlásokból (Y , y) valamint a lemert geometriai paramétereiből (3/c) az egyedi száakra jellemző hajlítási modulusza kiszámolható. A számoláshoz használt analitikus modell figyelembe vette a szabályos hatszög alapú oszloptól eltérő geometriát (3d ábra) [7]. A kiértékelés tanulsága szerint a ZnO nanoszálakra jellemző hajlítási modulusz (36.0 ± 8.3 GPa) jelentősen alacsonyabb a tömbi anyagra jellemző értéknél (140 GPa). Az eltérés okaként az irodalomban több féle magyarázatot is olvashatunk, azonban egyike sem írja le kvantitatívan a jelenséget.



3. ábra: A nanoszálak sztatikus in-situ karakterizációja: a mérőszonda és a nanoszál elhajlásának leolvasása (a), a hajlítás közben felvett SEM kép (b), a nanoszál keresztmetszeti SEM képe (c), és a kétkomponensű mechanikai modell vázlata (d)

Hogy az általunk javasolt hajlítós módszer helyességét más módszerrel is igazoljuk olyan nanoszálak vizsgálatát tűztük ki célul, amiken mind a sztatikus, mind a kapacitív csatolással gerjesztett dinamikus rezgetéses módszer alkalmazható. Utóbbi módszer, a viszonylag merev geometriának köszönhetően az előzőekben bemutatott nanorudakon nem alkalmazható. Nagyobb oldalirányú ZnO nanoszálakon (1d ábra) ugyan a dinamikus rezgetés már működött ($f_{nat}=2-3$ MHz), viszont ezek meg a hajlítós módszerhez nem elég merevek. Ezért a PD kutató választása egy másik, hasonló kristályszerkezetű modellanyagra, az InAs-re esett. A dán kutatási partnerek által készített ideális geometriájú nanoszálakon az összehasonlító mérés jól elvégezhető volt (4 a-b ábra). A sztatikus mérésekből és a természetes rezonanciafrekvenciákból véges elem módszerrel számolt (Comsol Multiphysics) Young modulus értékek – egy kivételtől eltekintve – jó egyezést mutattak, és

csakúgy mint a ZnO nanoszálaknál az átlagos érték (43.5 GPa) jelentősen eltért a lapcentrált köbös kristályszerkezetben előforduló tömbi anyagra jellemzőtől (97 GPa) [8].

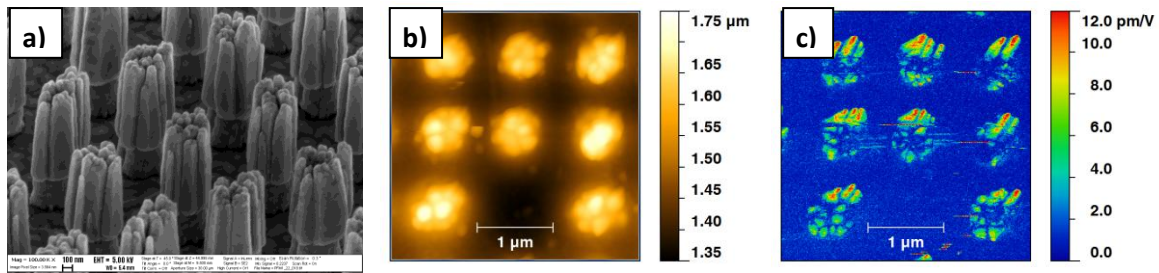


4. ábra: Rezonanciafrekvencia meghatározásán alapuló, dinamikus mérési módszer. Az eredetileg nyugvó vertikális nanoszál (a) egy annak közelébe helyezett tűre adott ismert frekvenciájú (f) váltójellel gerjesztjük (b). A nanoszálak az elektronmikroszkóp vákuumkamrájában éles rezonanciacsúcsot mutatnak (b). Az öt nanoszálon elvégzett statikus (kék pötty) és dinamikus mérések (piros pötty) egy kivételtől eltekintve jó egyezést mutattak (d).

Az InAs nanoszálakon végzett részletesebb vizsgálatok jelen beszámoló megírása közben is zajlanak, a legújabb kísérletekben az egyes nanoszálak Young modulusában meghatározható szórást transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokkal próbálják feltárni.

Az egyedi nanoszálak piezoelektromos vizsgálata

Az egyedi nanoszálak piezoelektromos aktivitását a PD kutató pászttázó tűszondás mikroszkóppal vizsgálta. Ennél a módszernél (piezo force microscopy, PFM) az anyag mechanikus válaszát vizsgáljuk a mintával érintkező (contact mode), vezető réteggel bevont tűre adott váltójel hatására. Az erre a célra készített mintának több feltételnek is eleget kellett tennie: mechanikailag elég erősnek kell lennie, hogy ellenálljon a tapogató üzemmódnak (contact mode), ill. a ZnO magréteget alulról kontaktussal kellett ellátni, hogy a tűre adott feszültség nagy része a nanoszálra és ne a magrétegre essen. Az általunk választott megoldás egy PLD ZnO/Pt/zafir hordozóra kötegekben növesztett nanoszál volt, melyet a mechanikai ellenállóság céljából fotorezisztrel töltöttünk fel, ill. martunk némileg vissza, hogy a nanoszálak hegye elérhető legyen a mérőtű számára. A vizsgálat tanulsága szerint a nanoszálak piezoelektromosan valóban aktívak, a magréteget is magában foglaló ZnO NR/ZnO film rendszer effektív d_{33} piezoelektromos állandója 8-12 pm/V-nak adódott, ami hasonló az irodalomban közölt értékekhez, és nagyobb mint a magrétegen mért érték.



5. ábra: Alulról Pt-val kontaktált ZnO magrétegre növesztett nanoszál kötegek SEM képe (a), ill a fotorezisztrel részlegesen kitöltött mintán mért felületi topográfia (b), és a normál irányú piezoválasz jel (c)

Az egyedi nanoszálak elektromechanikai vizsgálata

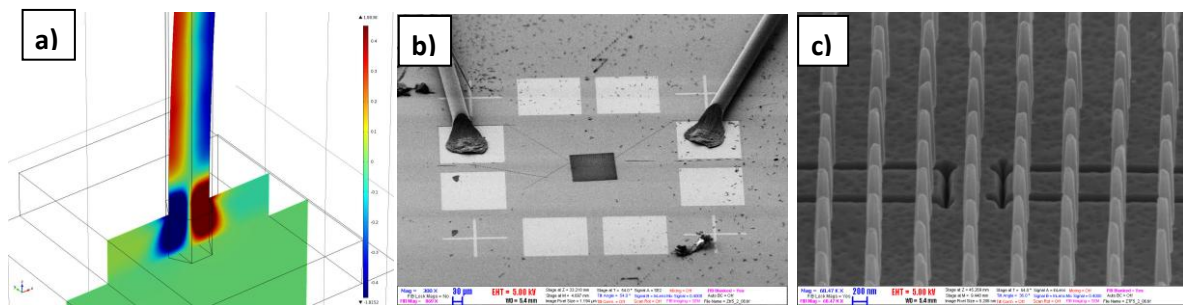
A projekt vezetője számos áram-feszültség mérést végzett különböző mértékben deformált vertikális nanorudakon. A kísérletek igazolták a tervezett szenzor működési elvet: az érzékelő nanoszálát a SEM nanomanipulátor egyik karjára szerelt előre bekalibrált ($k=0,09$ N/m) és bearanyozott AFM tűvel hajlítottuk, miközben az ellenállás változást állandó kontaktusokon keresztül mértük az elektronmikroszkóp kamrájában. A vizsgálatot egy irány mentén elvégezve kiderült, hogy 8 V-os munkapont mellett már a 21 nN-os erő is jól detektálható áramváltozást okoz (15 nA). A görbék lefutása és jellegzetes értékei, úgymint nyitó-, ill. letörési feszültség tehát valóban változtak a deformáció hatására, viszont a viselkedés jellege ellentmond a piezoelektromos ZnO nanoszál téma elindítója, Z.L. Wang által leírt modellel, mivel a nyitófeszültség az összenyomott oldalon is jóval 0 V felett maradt. A hajlított nanoszálakon elvégzett in-situ tűszondás kísérletek számszerűleg nehezen reprodukálhatók, mivel pl. az ellenállást nagy mértékben befolyásoló kontakt felület nehezen kontrollálható. Ugyanez volt a helyzet a vezetőképességi AFM üzemmódban elvégzett kísérletekkel is. Tovább nehezítette a helyzetet, hogy gyakran tapasztaltunk letörési effektusokat és az adott tartományban felvett áram-feszültség karakterisztikákat befolyásolta az éppen előtte alkalmazott legmagasabb áram és feszültség (memrisztor hatás). Ez a jelenség az irodalomból is ismert, azonban annak eredete még vita tárgyát képezi. A fent említett okok miatt világossá vált, hogy a jól kontrollált elektromechanikai vizsgálathoz és az erőmérő érzékelőhöz egyaránt állandó és jó minőségű kontaktusokra van szükség.

Integrált nanoszál alapú erőmérő

A ZnO nanorudak felső kontaktálására szolgáló nanögömb behelyezését a pásztázó elektronmikroszkóp vákuumkamrájában nanomanipulátor segítségével sikerült megvalósítani. Ahogy várható volt az elektromos viselkedés szempontjából nagy szerepe van a nanögömb felületi minőségének, ill. a nanögömb/ZnO közötti elektromos átmenetnek. Kiderült, hogy ilyen szempontból a Ru-mal bevont polisztirol gömb a tömör Au-hoz képest lényegesen kedvezőbb, és kevésbé egyenirányító karakterisztikát mutat. Továbbá az is kiderült, hogy az eszköz mechanikai szilárdsága még hőkezelés után sem elégséges, ezért a háromlábú erőmérő helyett a PD Kutató egy új - a háromlábú szerkezetenél lényegesen robusztusabb - szerkezetet javasolt és vizsgált. Ennél az egy nanorudas konfigurációnál azt használjuk ki, hogy a nanoszál hajlításának hatására nem csak a

nanoszálban, ha az alatta lévő magrétegben is mechanikai feszültség lép fel, ami együtt jár a réteg ellenállásának megváltozásával is az anyag piezoelektromos/piezorezisztív tulajdonsága miatt. A feltevést valós geometriát figyelembe véve véges elem szimulációkkal is sikerült igazolni. Az inverz piezoelektromos hatáson alapuló potenciálváltozás leginkább a nanoszál tövének közvetlen környezetében tapasztalható (6a ábra).

Az újfajta, egy-nanoszálás elrendezésben az érzékelő nanoszál egy kereszt alakban kivágott kb. 300 nm széles és 250 nm vastag ZnO vezető szalag közepén áll, mely adott nagyságú és irányú hajlító erő hatására különböző ellenállás változást okoz az x-, ill. y-irányú vezetőszakaszokban. Az elektronmikroszkóp munkakamrájában elvégzett első tesztekkel nem sikerült egyértelműen igazolni a működési elvet a nagy elektromos háttérzaj miatt. Az érzékenység növelése érdekében a továbbfejlesztett eszközben az aktív ZnO magréteg már egyben egy vékonyréteg tranzisztor csatornája is, melynek munkapontját a hátoldali kapuelektrodával lehet hangolni. Az előzetes kísérletek nagyon ígéretesek, az eredmények közzlése 2013 elejére várható. Amennyiben szükséges, a PD kutató kéri ennek a publikációnak az utólagos figyelembevételét is.



6. ábra: A hajlítás hatására a nanoszál tövének közelében ébredő elektromos potenciál (a) és az ezt kihasználó egy-nanoszálás erőmérő szenzor gyakorlati megvalósítása átnézeti (b) és nagy nagyítású (c) SEM képe

Referenciák

- [1] Volk J; Nagata T; Erdélyi R; Bársony I; Tóth AL; Lukács IE; Czigány Zs; Tomimoto H; Shingaya Y; Chikyow T: Highly Uniform Epitaxial ZnO Nanorod Arrays for Nanopiezotronics, *Nanosc Res Lett* 4: 699-704, 2009.
- [2] 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, *Matt. Lett.* 79: 242-244., 2012.
- [3] 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* 5: 095003-1-095003-3, 2012.
- [4] Szabó Z; Volk J; Fülöp E; Deák A; I. Bársony I: Regular ZnO nanopillar arrays by nanosphere photolithography, *Photonic Nanostruct* (közlésre elfogadva), 2012.

- [5] Volk J; Szabó Z; Erdélyi R; Khánh NQ: Engineered ZnO nanowire arrays using different nanopatterning techniques, 8263, pp. 1-6, Proceedings of SPIE, San Francisco, USA, Jan. 22-25 2012, 2012.
- [6] Erdélyi R; Nagata T; Rogers DJ; Teherani FH, Horváth ZE; 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, Cryst. Growth Des. 11: 2515–2519, 2011.
- [7] Erdélyi R; Halász V; Szabó Z; Lukács IE, Volk J: Mechanical characterization of epitaxially grown zinc oxide nanorods, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 79: 242-244., 2012.
- [8] Erdélyi R; Madsen HM; Sáfrán Gy; Hajnal Z; Lukacs IE; Fülöp G; Csonka Sz; Nygard J; Volk J: In-situ mechanical characterization of wurtzite InAs nanowires, Sol. Stat. Com. 152: pp. 1829-1833., 2012.

Egyéni és csapatmunka

A felsorolt kutatásokat a PD kutató – az intézeti gyakorlatnak megfelelően – nem egyedül, hanem PhD hallgatók bevonásával végezte, melynek elsődleges célja a feladatok hatékonyabb megosztása mellett az utánpótlás nevelése. Ennek megfelelően, bár az [4, 6, 7, 8] publikációk az ösztöndíjas ötlete nyomán és irányításával zajlottak (ld. gyakori utolsó hely a szerzőlistán), a szerzőlista elején gyakran a kutatásba bekapcsolódó, általa vezetett két PhD hallgató (Szabó Zoltán és Erdélyi Róbert) valamelyike szerepel.

Változások a költségtervben

Az eredeti költségtervhez képesti eltérések minden esetben az OTKA zsűri előzetes jóváhagyásával történtek.