PHD tézisfüzet

Vékonyréteg és nanoszerkezetű cink-oxid tervezett szintézise és vizsgálata optoelektronikai eszközök számára

Szabó Zoltán

Témavezető:
Dr. Volk János
Konzulens:
Dr. Hárs György

MTA Energiatudományi Kutatóközpont
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Természettudományi Kar
Fizikai Tudományok Doktori Iskola

2017

A KUTATÁSOK ELŐZMÉNYE

A félvezető cink-oxid (ZnO) az elmúlt néhány évtized intenzíven kutatott anyaga. Többek között piezoelektromos és fotokonduktív tulajdonságai teszik alkalmassá szenzorok készítésére. Széles direkt tiltott sávú (3,437 eV 2 K-en) félvezetőként ígéretes optoelektromos tulajdonságai miatt alkalmazható ultraibolya (UV)/kék fényt kibocsátó eszközökben, átlátszó vezetőként vagy akár spintronikai alkalmazásokban. Jó minőségű vékonyréteg formában is előállítható olcsóbb hordozóra, alacsony hőmérsékletű leválasztással. Egyik különösen fontossá vált felhasználása az átlátszó vezető oxidként leggyakrabban használt indium-ón-oxid (ITO) kiváltása különböző optoelektronikai eszközökben, pl. szilícium alapú napelemeknél, ugyanis annál lényegesen olcsóbb, és könnyebben előállítható. A ZnO nanoszerkezetek kutatása 2008-ban indult az MFA-ban témavezetőm, Volk János irányításával. Vékonyréteg ZnO és Al:ZnO magnetronos reaktív porlasztással már korábban is, illetve atomi rétegleválasztással (ALD) 2010-től foglalkozunk. Az ALD-vel készített ZnO rétegek között Ga-mal, Ti-nal és Al-mal adalékoltak is megtalálhatóak. 2009 óta foglalkozom a ZnO-dal előbb önálló labor, diplomatéma, majd doktori témaként.

CÉLKITŰZÉSEK

Jelen doktori munka célja olyan ZnO vékonyrétegek és a vékonyrétegekre növesztett ZnO struktúrák készítése, amelyek jól használhatók optikai és optoelektronikai alkalmazások céljára. Munkám során erre alkalmas nanométeres struktúrák előállításával, minősítésével és alkalmazási lehetőségeivel foglalkoztam.

Egyrészt cél volt megvizsgálni, hogy kiváltható-e a GaN alapú LED-eknél szokásos ITO átlátszó vezető elektróda adalékolt ZnO-dal. Erre a célra a Ga-mal adalékolt ZnO tűnt a legalkalmasabbnak, de ehhez előbb meg kellett vizsgálnom, hogy milyen adalékkoncentrációval állítható elő megfelelő kristályszerkezetű és elektromos tulajdonságú vékonyréteg, és ezen kívül a LED gyártás során felmerülő lehetséges problémákat is kezelnem kellett. A vékonyrétegeket ALD-vel választottam le.

Munkám másik célja volt mikro- és nanostruktúrás ZnO szerkezeteket készíteni és vizsgálni azok optikai tulajdonságait. Ehhez szükség volt a megfelelő magréteg megkeresésére, és az optimális növesztési paraméterek megtalálására is. Mikrométeres méretű ZnO oszlopokat, rudakat és szálakat egy olcsó és egyszerű vizes kémia módszerrel készítettem alacsony hőmérsékleten. A hordozóra merőlegesen álló ZnO oszlopok pontos helyét elektronsugaras litográfiai eljárással határoztam meg. Mivel a munka célja volt ezeknek a struktúráknak az optikai eszközökben való felhasználása (pl. LED-ek fénykihozatalának megnövelése), ezért szimulációs módszerekkel azt is megvizsgáltam, hogy optikailag hogyan viselkednek, és hogy a számításokkal milyen viszonyban áll a mért eredmény.

A több lépésben növesztett hierarchikus ZnO struktúráknak nagy fajlagos felületük miatt a festékérzékenyített napelemekben aktív félvezető anyagként lehet jelentősége. A struktúrák alapját egy jól vezető adalékolt ZnO réteg és az arra növesztett rendezett ZnO oszlopok adták. A fajlagos felületet egy másodlagos magréteg leválasztással és oldalágnövesztéssel növeltem. Célom az volt, hogy igazoljam az oldalágak aktív szerepét az elkészített napelemek hatásfokának növekedésében. A másodlagos magréteg leválasztását szol-gél technikával és jóval konformálisabb fedést biztosító ALD leválasztással is kidolgoztam.

Végül, mivel a szabályos hatszögrácsba rendezett ZnO oszlopok készítésénél használatos elektronsugaras litográfia csak kis területek mintázására alkalmas, a fotolitográfia pedig nem biztosítja a kellően nagy felbontást, kidolgoztam egy új mintázatkészítési eljárást. A nagy területű szubmikronos fotolitográfiát önszerveződő szilika nanogömbök monorétegével oldottam meg.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. KÉTLÉPÉSES GZO RÉTEGEK KÉSZÍTÉSE LED-EK SZÁMÁRA

Elsőként alkalmaztam gyors hőkezelést két atomi rétegleválasztási lépés között galliummal adalékolt ZnO vékonyrétegek esetén, ezzel biztosítva a p-GaN/GZO átmenet kis kontaktellenállását ($1{,}33 \times 10^{-2}$ Ωcm^2) és a GZO-réteg jó vezetőképességét ($5{,}2 \times 10^{-4}$ Ωcm). Megmutattam, hogy a gallium adalék a kristályrácsba beépülve donorként működik, így növeli a töltéshordozó koncentrációt és ezen keresztül a rétegek vezetőképességét. Megmutattam, hogy az így készített GZO-rétegek kiválóan használhatók átlátszó vezető rétegnek LED-ek számára és akár 4”-es szeletméretben is homogén a vastagságuk, az összetételük és az elektromos tulajdonságaik. [A]

2. OSZLOPOS ZNO SZERKEZET DIFFRAKCIÓ MÉRÉSE ÉS SZÁMÍTÓGÉPES SZIMULÁCIÓJA

Elsőként hoztam létre rendezett epitaxiális ZnO nanorudakat hagyományos, InGaN/GaN alapú kék-LED szerkezetek felületére. Az oszlopos kétdimenziós fotonikus kristály 500 nm-es rácsállandó esetén 17, 19, ill. 32%-os integrális fénykicsatolási hatásfok növekedést eredményezett a felületi normálishoz képest rendre 0°, 30°, ill. 60°-ban mérve. Zafír hordozóra növesztett, hasonlóan rendezett szerkezeten sikerült kísérletileg is kimutatni az adott hullámhosszhoz tartozó elsőrendű diffrakciós csúcsot, ill. kimérni a szerkezet transzmisszióját. Az időtartománybeli véges differenciák módszerével meghatározott transzmissziós görbe és a kísérleti spektrum csúcshelyei jó egyezést mutattak. [B]

3. ZNO NANORUDAK NÖVESZTÉSE ÖNSZERVEZŐDŐ FOTO-LITOGRÁFIAI MASZK SEGÍTSÉGÉVEL

Új módszert dolgoztam ki rendezett ZnO oszlopok növesztésére nagy felületen önszerveződő fotolitográfiai maszkréteg használatával. A ZnO magréteg felületén levő fotorezisztre Langmuir-Blodgett technikával felvitt szilika vagy polisztirol gömbök megvilágítása és a lakk előhívása után a nedves kémiai növesztés a fotolakkban képzett hatszögrácsban elhelyezkedő lyukakból történik. A módszer előnye, hogy a többi technológiához képest igen gyors, nem igényel maszkkészítést, és nagy felbontású: a lyukak távolsága akár 400 nm-ig is csökkenthető. Időtartománybeli véges differenciák módszerét alkalmazó szimulációval igazoltam, hogy a felbontás határa 200 nm-es fotoreziszt használatával 400 nm. [C]-[D]

4. HIERARCHIKUS ZNO STRUKTÚRA KÉSZÍTÉSE ÉS VIZSGÁLATA

Új módszert dolgoztam ki hierarchikus ZnO struktúra létrehozására kétlépéses nedves kémiai növesztés és egy közbülső rendezetlen nanokristályos magréteg szol-gél technikával vagy atomi rétegleválasztással végzett kialakításával. D149 festék adszorpcióját és leoldását követően optikai abszorbancia-mérésekkel meghatároztam a létrehozott struktúrák relatív fajlagos felületét, melyek akár 100-szoros relatív fajlagos felületnövekedést is mutattak a sík referenciához képest. A festékérzékenyített napelemek, melyek alapját hierarchikus ZnO nanostruktúrák képezték, lényegesen nagyobb rövidzárási áramot mutattak, mint az oszlopos szerkezetű referencia. [E]

A TÉZISPONTOKHOZ KAPCSOLÓDÓ TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

[A] 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* 379:** pp. 304-308. (2016), *IF: 3.15*

[B] Szabó Z, Erdélyi R, Makai J, Balázs J, Volk J Highly ordered three-dimensional ZnO nanorods for novel photonic devices ***PHYSICA STATUS SOLIDI C-CURRENT TOPICS IN SOLID STATE PHYSICS* 8:**(9) pp. 2895-2898. (2011), *Conference proceeding*

[C] Szabó Z, Volk J, Fülöp E, Deák A, Bársony I Regular ZnO nanopillar arrays by nanosphere photolithography ***PHOTONICS AND NANOSTRUCTURES* 11:**(1) pp. 1-7. (2013), *IF: 1.792*

[D] Volk J, Szabó Z, Erdélyi R, Khánh NQ Engineered ZnO nanowire arrays using different nanopatterning techniques ***PROCEEDINGS OF SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING* 8263:** Paper 82631L. 6 p. (2012), *Conference proceeding*

[E] Szabó Z, Fülöp E, Erdélyi R, Volk J Hierarchical ZnO nanostructure based solid-state dye-sensitized solar cell, **Solar Energy for World Peace**, August 17-19, 2013, Istanbul, Turkey, *poster (Best poster award)*

TOVÁBBI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

[F] Erdélyi R, Halász V, Szabó Z, Lukács I E, Volk J Mechanical characterization of epitaxially grown zinc oxide nanorods ***PHYSICA E-LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS & NANOSTRUCTURES* 44:**(6) pp. 1050-1053. (2012)

[G] Zolnai Z, Toporkov M, Volk J, Demchenko DO, 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* 327:** pp. 43-50. (2015)