

Latvijas Universitāte
Ķīmiskās fizikas institūts
Raimonds Meija

Nanovadu īpašības un perspektīvie pielietojumi elektroniskajās ierīcēs

Promocijas darbs

Rīga 2019

Darba vadītājs
Asoc. Prof. Dr. Ķīm. Donāts Erts

Anotācija

Nanovadi un trīsdimensionāli poraini materiāli ir perspektīvi materiāli pielietojumiem vides sensoros, nanoelektromehāniskās (NEM) ierīcēs, saules baterijās, elastīgos superkondensatoros u.c. Lai šādas ierīces varētu komercializēt, pašlaik tiek strādāts pie to sintēzes metožu optimizācijas, kā arī tiek pētītas sintezēto nanostruktūru fizikālās īpašības, kuras nosaka to izmērs.

NEM slēdžiem to mazo noplūdes strāvu un radiācijas un ekstrēmu temperatūru noturības dēļ var būt potenciāls pielietojums ekstremālos apstākļos. Pašlaik viena no lielākajām NEM slēdžu problēmām, lai tos komercializētu, ir to uzticamība un ilgtspējība.

Lai noteiktu, kuri nanovadi ir perspektīvi pielietošanai NEM slēdžos un sensoros, tika noteiktas to topogrāfiskās, mehāniskās un elektriskās īpašības. Darbā tika sintezēti Bi_2Se_3 nanovadi un izpētītas Bi_2Se_3 , un $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadu un aerografīta tetrapodu topogrāfiskās, mehāniskās un elektriskās īpašības saistībā ar to pielietojamību NEM slēdžos. Tika izstrādāta metode Bi_2Se_3 nanovadu terašu noteikšanai, kā arī noteikts $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadu Junga modulis, īpatnējā pretestība un aizliegtās zonas platums. Individuāliem aerografīta tetrapodiem tika noteikts to deformācijas mehānisms un tika secināts, ka aerografīts tajos esošās lodzes dēļ nav piemērots lietošanai par NEM slēdža aktīvo elementu. Tika realizēti NEM slēdži ar Bi_2Se_3 , $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ un Ge nanovadiem. Šiem slēdžiem tika izpētītas kontakta īpašības un izstrādātas metodes NEM slēdžu darbības sprieguma samazināšanai ar oscilējoša elektriskā lauka palīdzību.

Bi_2S_3 nanovadiem ar Šotki kontaktiem tika pētītas to iespējamā pielietošana vides mitruma sensoros – tika novēroti un analizēti rezistīvās pārslēgšanās mehānismi šādiem nanovadiem pie straujām vides relatīvā mitruma izmaiņām, kas ierobežo šāda tipa nanovadu pielietošanu mitruma sensoros.

Abstract

Nanowires and three-dimensional porous materials are prospective materials for applications in environment sensors, nanoelectromechanical (NEM) devices, solar batteries, elastic supercapacitors etc. To commercialize these devices, work on optimizing methods to synthesize them is carried out. Additionally, physical characteristics of synthesized nanostructures, determined by their size, are researched.

There could be potential applications of NEM switches in volatile conditions due to their small leakage current and resistance to radiation and extreme temperatures. Currently the biggest problems with NEM switch commercialization are reliability and sustainability.

To determine which nanowires are perspective for use in NEM switches and sensors, their topographic, mechanical and electrical properties were determined. Bi_2Se_3 nanowires were synthesized and the topographic, mechanical and electrical properties of Bi_2Se_3 and $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanowires and aerographite tetrapods were investigated in connection with their applicability in NEM switches. A method for detecting terraces for Bi_2Se_3 nanowires was developed, Young modulus, resistivity and bandgap of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanowires were determined. Mechanism of deformation for individual aerographite tetrapods was determined and it was concluded that the aerographite was not suitable for use as an active element in the NEM switch due to the buckling in them. NEM switches with Bi_2Se_3 , $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ and Ge nanowires were realized. The contact properties of these switches were investigated and methods for reducing the operating voltage of switches by oscillating electric field were developed.

Bi_2S_3 nanowires with Schottky contacts were investigated for their potential use in humidity sensors - resistive switching events when relative humidity level is changed rapidly were observed, which restricts application of Bi_2S_3 nanowires in humidity sensors.

Simboli un mērvienības

D – pagrieziņa stinguma koeficients

E – Junga modulis [Pa]

F – spēks [N]

f – frekvence [Hz]

I – strāvas stiprums [A]

j – strāvas blīvums [A/m²]

L – garums [m]

M – spēka moments [N·m]

U – spriegums [V]

U_{AC} – laikā sinusoidāli mainīgs spriegums [V]

U_{DC} – laikā konstants spriegums [V]

β – īpašvērtība

Apzīmējumi

1D – viendimensionāls

AC – sinusodiāli laikā mainīgs elektriskais lauks

AAO – porains anodizēta alumīnija oksīds

AFM – atomspēku mikroskops

CMOS – komplementāri metāla oksīdu pusvadītāji

CVD – ķīmiskā tvaika nogulsnešana

DC – laikā konstants elektriskais lauks

FN – Faulera-Nordhaima (*Fowler Nordheim*)

NEM – nanoelektromehāniskais

NEMS – nanoelektromehāniskā sistēma

OFF – nanoelektromehāniskā slēdža izslēgšanās vai atrašanās izslēgtā stāvoklī

ON – nanoelektromehāniskā slēdža ieslēgšanās vai atrašanās ieslēgtā stāvoklī

RH – relatīvais mitrums

SEM – skenējošais elektronu mikroskops

TEM – transmisijas elektronu mikroskops

PVD – fizikālā tvaika nogulsnešana

Saturs

Anotācija	2
Abstract.....	3
Simboli un mērvienības	4
Apzīmējumi	5
Publikāciju saraksts	8
Darbā iekļautās publikācijas	8
Darbā neiekļautās publikācijas	9
Nozīmīgākās starptautiskās zinātniskās konferences.....	11
Ievads.....	12
Pētījuma aktualitāte.....	12
Darba mērķis	14
Darba uzdevumi.....	14
Darba zinātniskā novitāte	14
1. Literatūras apskats	16
1.1. Nanovadi, to sintēze un pielietojumi	16
1.1.1. Nanovadi	16
1.1.2. Nanovadu sintēze	16
1.1.3. Nanovadu pielietojumi.....	17
1.1.3.1. NEM slēdži, to arhitektūra un darbības principi	17
1.2. Nanovads ārējā elektriskajā laukā.....	20
1.3. Procesi kontaktos	21
1.3.1. Mehāniskais kontakts	21
1.3.2. Elektriskais kontakts	22
1.4. 3D poraini oglekļa materiāli, aerografīts.....	23
1.4.1.1. Nanovadu vides sensori.....	25

2.	Eksperimentālā daļa	26
2.1.	Bi ₂ Se ₃ nanostruktūru sintēze	26
2.2.	Nanomanipulācijas	27
2.3.	Nanovadu nostiprināšana ar elektronu stara inducētu nogulsnešanu	28
2.4.	Elektrodu izveide elektrisko mērījumu veikšanai uz Si-SiO ₂ pamatnēm	28
2.5.	Elektrisko mērījumu veikšana	28
3.	Rezultāti	29
3.1.	Nanostruktūru sintēze, topogrāfija un fizikālās īpašības	31
3.1.1.	Bi ₂ Se ₃ Nanovadu augšanas parametri, struktūra un izmēri	31
3.1.2.	Bi ₂ Se ₃ nanovadu topogrāfijas raksturošana	35
3.1.3.	Ge _{1-x} Sn _x nanovadu fizikālās īpašības	36
3.1.4.	Individuālu aerografīta tetrapodu mehāniskās īpašības	40
3.2.	Nanovadu pielietojumi elektroniskās ierīcēs	46
3.2.1.	Nanovadu pielietojumi NEMS	46
3.2.1.1.	NEM slēdža optimizācija	46
3.2.1.2.	NEM slēdža kontakta īpašības	56
3.2.2.	Bi ₂ S ₃ nanovadu pielietojamības robežas mitruma sensoros	64
4.	Secinājumi	69
5.	Tēzes	70
6.	Izmantotās literatūras saraksts	71

Publikāciju saraksts

Darbā iekļautās publikācijas

- (1) Andzane, J.; **Meija, R.**; Livshits, A. I.; Prikulis, J.; Biswas, S.; Holmes, J. D.; Erts, D. An AC-Assisted Single-Nanowire Electromechanical Switch. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1* (43), 7134–7138.
- (2) **Meija, R.**; Kosmaca, J.; Jasulaneca, L.; Petersons, K.; Biswas, S.; Holmes, J. D.; Erts, D. Electric Current Induced Modification of Germanium Nanowire NEM Switch Contact. *Nanotechnology* **2015**, *26* (19), 195503.
- (3) Kunakova, G.; **Meija, R.**; Bite, I.; Prikulis, J.; Kosmaca, J.; Varghese, J.; Holmes, J. D.; Erts, D. Sensing Properties of Assembled Bi₂S₃ Nanowire Arrays. *Physica Scripta*. **2015**, *90* (9), 094017.
- (4) Kosmaca, J.; Jasulaneca, L.; **Meija, R.**; Andzane, J.; Romanova, M.; Kunakova, G.; Erts, D. Young's Modulus and Indirect Morphological Analysis of Bi₂Se₃ nanoribbons by Resonance Measurements. *Nanotechnology* **2017**, *28* (32), 325701.
- (5) **Meija, R.**; Kunakova, G.; Prikulis, J.; Varghese, J. M.; Holmes, J. D.; Erts, D. Relative Humidity Dependent Resistance Switching of Bi₂S₃ Nanowires. *Journal of Nanomaterials*. **2017**, *2017*, 1–6.
- (6) **Meija, R.**; Signetti, S.; Schuchardt, A.; Meurisch, K.; Smazna, D.; Mecklenburg, M.; Schulte, K.; Erts, D.; Lupan, O.; Fiedler, B.; et al. Nanomechanics of Individual Aerographite Tetrapods. *Nature Communications*. **2017**, *8*, 14982.
- (7) Jasulaneca, L.; Kosmaca, J.; **Meija, R.**; Andzane, J.; Erts, D. Review: Electrostatically Actuated Nanobeam-Based Nanoelectromechanical Switches – Materials Solutions and Operational Conditions. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2018**, *9* (1), 271–300.
- (8) **Meija, R.**; Livshits, A. I.; Kosmaca, J.; Jasulaneca, L.; Andzane, J.; Biswas, S.; Holmes, J. D.; Erts, D. Resonance Assisted Jump-in Voltage Reduction for Electrostatically Actuated Nanobeam-Based Gateless NEM Switches. *Submitted* **2019**.

- (9) Kunakova, G.; **Meija, R.**; Andzane, J.; Malinovskis, U.; Petersons, G.; Baitimirova, M.; Bechelany, M.; Bauch, T.; Lombardi, F.; Erts, D. Surface structure promoted high-yield growth and magnetotransport properties of Bi₂Se₃ nanoribbons *Submitted 2019*.
- (10) Kosmaca, J.; **Meija, R.**; Antsov, M.; Kunakova, G.; Sondors, R.; Iatsunskyi, I.; Coy, E.; Doherty, J.; Biswas, S.; et al. Investigating the Mechanical Properties of GeSn Nanowires. *Submitted 2019*.

Darbā neiekļautās publikācijas

- (11) Erts, D.; **Meija, R.**; Birjukovs, P.; Andzane, J.; Studers, M.; Lohmus, R.; Holmes, J. D. Devices Based on Semiconductor Nanowires. In *2009 International Semiconductor Conference*; IEEE, 2009; pp 37–47.
- (12) Andzane, J.; Prikulis, J.; **Meija, R.**; Kosmaca, J.; Biswas, S.; Holmes, J. D.; Erts, D. Application of Ge Nanowire for Two-Input Bistable Nanoelectromechanical Switch. *Materials Science.-Medziagotyra 2013, 19* (3), 254–257.
- (13) Malinovskis, U.; Poplausks, R.; Apsite, I.; **Meija, R.**; Prikulis, J.; Lombardi, F.; Erts, D. Ultrathin Anodic Aluminum Oxide Membranes for Production of Dense Sub-20 Nm Nanoparticle Arrays. *Journal of Physical Chemistry C 2014, 118* (16), 8685–8690.
- (14) Maniks, J.; Mitin, V.; Kanders, U.; Kovalenko, V.; Nazarovs, P.; Baitimirova, M.; **Meija, R.**; Zabels, R.; Kundzins, K.; Erts, D. Deformation Behavior and Interfacial Sliding in Carbon/Copper Nanocomposite Films Deposited by High Power DC Magnetron Sputtering. *Surface and Coatings Technology 2015, 276*, 279–285.
- (15) Meija, L.; Krams, I.; Cauce, V.; Samaletdin, A.; Söderholm, P.; **Meija, R.**; Lārmane, L.; Lejnieks, A.; Lietuvietis, V.; Adlercreutz, H. Alkylresorcinol Metabolites in Urine and Plasma as Potential Biomarkers of Rye and Wheat Fiber Consumption in Prostate Cancer Patients and Controls. *Nutrition and Cancer 2015, 67* (2), 258–265.
- (16) Jasulaneca, L.; **Meija, R.**; Livshits, A. I.; Prikulis, J.; Biswas, S.; Holmes, J. D.; Erts, D. Determination of Young's Modulus of Sb₂S₃ nanowires by in Situ

- Resonance and Bending Methods. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2016**, 7 (1), 278–283.
- (17) Baitimirova, M.; Andzane, J.; Petersons, G.; **Meija, R.**; Poplausks, R.; Romanova, M.; Erts, D. Vapor–solid Synthesis and Enhanced Thermoelectric Properties of Non-Planar Bismuth Selenide Nanoplates on Graphene Substrate. *Journal of Materials. Science* **2016**, 51 (17), 8224–8232.
- (18) Kalińska-Nartiša, E.; Lamsters, K.; Karušs, J.; Krievāns, M.; Rečs, A.; **Meija, R.** Quartz Grain Features in Modern Glacial and Proglacial Environments: A Microscopic Study from the Russell Glacier, Southwest Greenland. *Polish Polar Research* **2017**, 38 (3), 265–289.
- (19) Livshits, A. I.; Jasulaneca, L.; Kosmaca, J.; **Meija, R.**; Holmes, J. D.; Erts, D. Extra Tension at Electrode-Nanowire Adhesive Contacts in Nano-Electromechanical Devices. *European Journal of Mechanics, A/Solids* **2017**, 66, 412–422.
- (20) Kalińska-Nartiša, E.; Lamsters, K.; Karušs, J.; Krievāns, M.; Rečs, A.; **Meija, R.** Fine-Grained Quartz from Cryoconite Holes of the Russell Glacier, Southwest Greenland – a Scanning Electron Microscopy Study. *Baltica* **2018**, 30 (2), 63–73.
- (21) Kokins, A. Kostjukovs, J., **Meija R.** Evaluation of Limonite Concretions by Chemical and Mineralogical Composition, Their Formation Model. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*; **2018**.
- (22) Erts, D.; Katkevics, J.; Sjomkane, M.; Andzane, J.; Viksna, A.; **Meija, R.** Bi₂Se₃ Thin Film Interaction with Water Vapor as a Function of Relative Humidity, Surface Properties and Level of Porosity Determined by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *submitted* **2019**.

Nozīmīgākās starptautiskās zinātniskās konferences

1. **Meija, R.**, Blums, J., Kosmaca, J., Jasulaneca, L., Andzane, J., Erts, D. NEM Switch Optimization with Mecianical Resonance. Advanced Materials and Tehnologies 2018, Lietuva, Palanga, 27.-31.2018.
2. **Meija, R.**, Blums, J., Kosmaca, J., Jasulaneca, L., Andzane, J., Erts, D. Resonance assisted NEM switch ON voltage reduction. 11th International conference on Advanced Nano Materials ANM 2018, Portugāle, Aveiro, 18.-20.07.2018.
3. **Meija, R.**, Signetti S., Schuchardt, A., Meurisch, K., Smazna, D., Mecklenburg, M., Schulte, K., Erts, D., Lupan, O., Fiedler, B., Mishra, Y., Adelong, R., Pugno, N.M. Mechanics of aerographite tetrapods. AIMETA 2017 : 23rd Congresso Associazione Italiana di Meccanica Teorica e Applicata, Itālija, Salerno, 4.-7.09.2017.
4. **Meija, R.**, Kosmaca, J., Andzane, J., Jasulaneca, L., Holmes, J.D., Erts, D. Evaluation of Current Indiced Modification in Contacts of Ge Nanowire Based Nem Switches. The International Conference on Understanding and Controlling Nano and Mesoscale Friction, Turcija, Stambula, 22.-26.06.2015.
5. **Meija, R.**, Andzane, J., Kosmaca, J., Jasulaneca, L., Erts, D. Operation conditions of bistable nanoelectromechanical switches. EuroNanoForum2015, Latvija, Rīga, 10.-12.06.2015.

Ievads

Pētījuma aktualitāte

Nanovadi un trīsdimensionāli poraini materiāli ir perspektīvi materiāli lietošanai sensoros ^{1,2}, nanoelektromehāniskos (NEM) slēdžos ³, saules baterijās ⁴, fotonikā ⁵, elastīgos superkondensatoros ⁶⁻⁸ u.c.

NEM slēdži ir nanoizmēru ierīces, kuru darbību nodrošina aktīvā elementa mehāniskās un elektriskās īpašības ³. Lai arī NEM slēdžu potenciālie pielietojumi ir līdzīgi plaši lietotajiem komplimentāro metāla oksīdu pusvadītāju (CMOS) slēdžiem (tie var tikt lietoti kā releji, tranzistori, loģikas elementi un sensori), to fundamentālie darbības principi ir stipri atšķirīgi no pusvadītāju slēdžiem. To galvenā atšķirība ir tajos esošā mehāniskā kustība. Tāpat arī NEM slēdžos esošie nano efekti atšķir tos no to priekšgājējiem – mikroelektromehāniskajiem (MEM) slēdžiem. To mazākais izmērs dod tiem tādas priekšrocības kā mazāku enerģijas patēriņu ⁹, ļoti mazas noplūdes strāvas ¹⁰ un arī lielāku ātrdarbību, kas paver iespējas uzlabot gan klasiskos pielietojumus, gan radīt jaunus. Tā kā CMOS ierīču jaudas patēriņš palielinās, kad samazina to izmēru, tad mazais NEM un kombinētu NEM-CMOS ierīču jaudas patēriņš ir ļoti perspektīvs energoefektīvos pielietojumos. Tāpat arī pareizi izvēlēti NEM slēdži spēj izturēt radiāciju un ekstrēmas temperatūras ¹¹⁻¹⁴, iezīmējot to potenciālo pielietojumu darbam ekstrēmos apstākļos. NEM slēdža aktīvais elements var būt plānās kārtiņas ^{9,10,14-17}, nanokūļi ¹⁸, nanovadi ^{3,19-21} un nanocaurulītes ²².

Bi_2Se_3 ir ticis plaši pētīts kā termoelektrisks materiāls ²³. Bi_2Se_3 nanovadu sintēze ir pavērusi ceļu uz šī materiāla perspektīvajiem pielietojumiem topoloģiskajos izolatoros un NEMS. Bi_2Se_3 nanovadu komercializācijai ir nepieciešama sintēze ar lielu iznākumu un augstu nanovadu tīrību, kas ir svarīgi nanovadu izmantošanai par topoloģiskiem izolatoriem, un regulāru taisnstūra šķērsriezumu, kas ir svarīgi pielietojumiem NEM slēdžos. Neseni pētījumi, kuros ir sintezēti augstas alvas koncentrācijas $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, ($x=0.09$), nanovadi, ir parādījuši, ka tiem ir potenciāls kā tiešas pārejas pusvadītājiem, kuri būtu perspektīvi pielietojumiem fotonikā ²⁴. Tiesa, literatūrā nav atrodami dati par šādu nanovadu mehāniskajām un elektriskajām īpašībām, kuras ir svarīgi zināt, lai nanovadus varētu pielietot reālās ierīcēs.

No oglekļa veidotas trīsdimensionālas (3D) šūnainas struktūras pašlaik tiek aktīvi pētītas, jo tās var izmantot biosaderīgās struktūrās ²⁵, elektroķīmiskus biosensoros ², superkondensatoros ⁸, eļļas absorbantos ²⁶. Tiesa, lai šādu struktūru īpašības varētu efektīvi pielietot, ir nepieciešams iegūt tās makroskopiskos apjomos ar pietiekamu mehānisko stiprību ²⁶. Nesen radītie aerografīta tetrapodu tīklojumi ir ļoti viegls makroskopisks materiāls ar blīvumu mazāku par 200 μg/cm³, porainību lielāku par 99.99% un labām mehāniskajām īpašībām ²⁷. Tā kā šis materiāls ir elastīgs makroskalā, individuālu aerografīta tetrapodu kājas, kas ir šī materiāla pamatelementi varētu būt perspektīvi pielietojumam NEMS/MEMS, tiesa neskatoties uz šim materiālam izpētītajām makroskopiskajām īpašībām nav labi zināms šo tetrapodu deformācijas mehānisms.

NEM slēdžiem ir nepieciešami ne tikai materiāli ar uzlabotām īpašībām, bet arī ir jāizstrādā metodes slēdžu darbības optimizēšanai un ilglaicības nodrošināšanai, jo viena no lielākajām NEM slēdžu problēmām ir to uzticamība un ilgtspējība. Lai sasniegtu tehnoloģisko gatavību, kas būtu derīga komerciāliem pielietojumiem, NEM slēdžiem vajadzētu izturēt vismaz kvadriljonu pārslēgšanās bez degradācijas ^{3,28,29}. NEM slēdža ilgtspējība ir stipri atkarīga no tā kontakta laukuma īpašību nemainības pēc daudziem ieslēgšanās/izslēgšanās cikliem. Piemēram, kontaktā pēc vairākiem cikliem var palielināties adhēzija, kas veicina slēdža permanentu palikšanu ieslēgtā stāvoklī, kā arī var palielināt pretestību, kas savukārt rada caur kontaktu plūstošās strāvas samazināšanos līdz trokšņu līmenim ^{28,30,31}. Viens no šo izmaiņu galvenajiem iemesliem NEM slēdžiem ar divu terminālu konfigurāciju ir to augstā ieslēgšanās sprieguma radītais liels elektriskais lauks, kura rezultātā var notikt materiāla pārnese kontaktā ^{32,33}. Metāla-metāla kontaktiem materiāla pārneses izraisīta slēdža palikšana ieslēgtā stāvoklī ir novērota pie spriegumiem, kas pārsniedz 5 V ³³, kā arī lielāki ieslēgšanās spriegumi var arī izraisīt slēdža aktīvā elementa neatgriezenisku degradāciju ^{18,20,34–36}. Šīs izmaiņas var notikt gan pēc dažiem *ON/OFF* cikliem, gan arī vairāku simtu tūkstošu un vairāk ciklu laikā. Šī iemesla dēļ NEM slēdžu kontaktu degradācijas mehānismu izpēte un to novēršana ir viens no galvenajiem virzieniem NEM slēdžu izpētē un attīstībā kā arī ir viens no šī darba galvenajiem uzdevumiem.

Nanovadus ir iespējams pielietot vides sensoros to lielās virsmas/tilpuma attiecības dēļ, kura veicina nanovadu augsto jutību uz apkārtējo vidi³⁷. Piemēram, ir demonstrēti ļoti jutīgi bioloģiskie³⁸ un NO³⁹ sensori. Nanovadiem ir novērota arī rezistīva pārslēgšanās, kas ir skaidrota ar lādiņa ierobežotas strāvas⁴⁰ un skābekļa vakanču modeli^{41,42}. Tiesa, ir nepieciešami tālāki pētījumi, lai komerciāli varētu izmantot tādus šaurzonas pusvadītājus, kā, piemēram, Bi₂S₃ nanovadus.

Darba mērķis

Darba mērķis ir pārbaudīt dažādu materiālu nanovadu pielietojamību dažādu konfigurāciju nanoelektromehāniskos slēdžos ar uzlabotu konfigurāciju un vides mitruma sensoros.

Darba uzdevumi

- Sintezēt Bi₂Se₃ nanovadus ar lielu iznākumu.
- Izpētīt nanovadu (Bi₂Se₃, Ge_{1-x}Sn_x) un aerografīta tetrapodu morfoloģiju, mehāniskās un elektriskās īpašības saistībā ar to pielietojamību NEM slēdžos.
- Optimizēt NEM slēdzi, izveidojot metodi tā darbības sprieguma samazināšanai.
- Izstrādāt metodi NEM slēdža kontakta izmaiņu kontrolei tā darbības laikā un izpētīt NEM slēdža degradācijas mehānismu.
- Noteikt Bi₂S₃ nanovadu pielietojamības robežas sensoros atkarībā no vides mitruma.

Darba zinātniskā novitāte

- Izstrādāta metode Bi₂Se₃ nanovadu bezkatalizatora sintēzei uz raupjām poraina AAO virsmām, kas ļauj iegūt lielāku sintēzes iznākumu salīdzinājumā ar pašlaik zināmajām bezkatalizatora Bi₂Se₃ nanovadu audzēšanas metodēm.
- Noteiktas Ge_{1-x}Sn_x nanovadu ar 7-9 % Sn koncentrāciju elektriskās un mehāniskās īpašības, kas ir salīdzināmas ar Ge nanovadu fizikālajām īpašībām.

- Pirmo reizi izpētītas individuālu aerografīta tetrapodu mehāniskās īpašības un piedāvāts to deformācijas mehānisms.
- Parādīts, ka NEM slēdža darbības spriegums, izmantojot kombinētu AC un DC elektrisko lauku, var tikt samazināts vairākas reizes salīdzinot ar tādas pašas ģeometrijas NEM slēdzi, kura pārslēgšanai tiek lietots tikai DC lauks.
- Izstrādāta rezonanses metode, lai noteiktu, kā NEM slēdža mehāniskā kontakta stiprība un elektriskās īpašības mainās tā darbības laikā.
- Demonstrēta rezistīvā pārslēgšanās Bi_2S_3 nanovadiem straujas apkārtējās vides mitruma izmaiņas ietekmē.

1. Literatūras apskats

1.1. Nanovadi, to sintēze un pielietojumi

1.1.1. Nanovadi

Nanovadi ir struktūras ar taisnstūrveida vai cilindriskas formas šķērsriezumu, kura diametrs ir mazāks par 100 nm un garuma/diametra attiecība lielāka par 100. Pēc elektriskajām īpašībām, nanovadi var būt metāli ^{43–45}, pusvadītāji ^{24,46–49} un dielektriķi ^{50,51}. Pēc formas tos var iedalīt cilindriskos nanovados, nanolentās, nanokonusos, nanospirālēs u.c ⁵².

1.1.2. Nanovadu sintēze

Nanovadus var sintezēt divējādi –*top down* vai *bottom up* veidos. *Top down* sintēzes laikā tiek samazināta makrostruktūra līdz nanostruktūrai. Viszināmākais šīs pieejas piemērs ir litogrāfija ⁵³. *Bottom up* pieejā nanovadi tiek audzēti, pašsakārtojoties atsevišķām materiāla molekulām.

Nanovadi tiek audzēti ar *tvaika-šķidrums-cietvielas (VLS)* ⁵⁴, sonoķīmiskās ⁵⁵, solvotermālas ⁵⁶, ķīmiskā-tvaika-nogulsnēšanas (*CVD*) ⁵⁷ fizikālās tvaika nogulsnēšanas (*PVD*) ^{58,59} u.c. metodēm.

Lielākās daļas iepriekšminēto sintēzes metožu galvenie trūkumi ir piemaisījumi nanostruktūrās no katalizatoriem vai arī zema struktūru kristalitāte procesu zemo temperatūru dēļ.

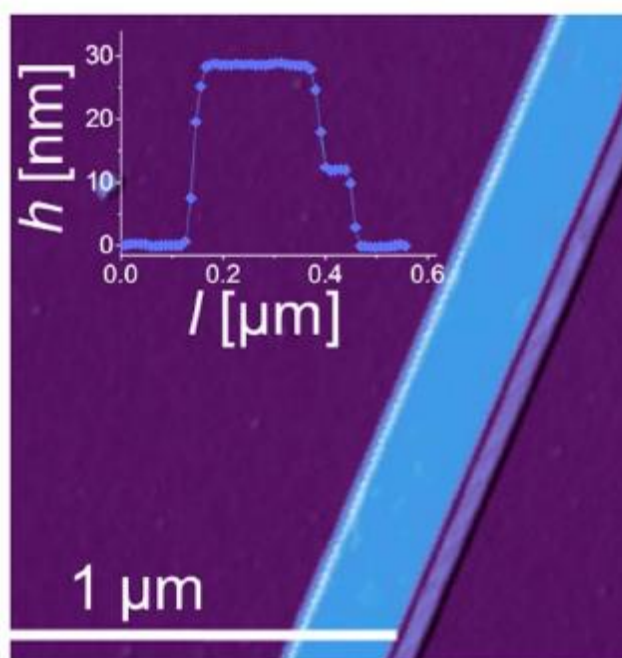
Augsta kristalitāte un piemaisījumu neesamība ir svarīga, piemēram, Bi₂Se₃ nanovadiem, kas ir šauras aizliegtās zonas slāņaini pusvadītāji, kas ir plaši pētīti kā termoelektriski materiāli ²³. Tāpat arī nesēn ir atklāts, ka Bi₂Se₃ pieder pie jaunas materiālu klases – trīs dimensionāliem topoloģiskajiem izolatoriem (TI) ^{60,61}.

Šo iemeslu dēļ bezkatalizatora PVD metode ir īpaši perspektīva eksotisku 3D TI īpašību izpētei. Šādiem uz stikla sintizētiem nanovadiem ir gan augsta kristalitāte, gan augsta lādiņnesēju mobilitāte līdz pat 8000 cm²/Vs ⁵⁸. Tika konstatēts, ka šīm nanostruktūrām, samazinot to biezumu, iespējams panākt, ka nanovadā visa vadāmība notiek pa virsmu, tādējādi tas sāk darboties “*bulk-free*” režīmā ⁵⁹.

Šādi veidoto Bi_2Se_3 nanovadu 44 GPa lielais Junga modulis kopā ar to augsto vadītspēju arī parāda, ka Bi_2Se_3 nanovadi ir perspektīvi pielietojumiem NEM slēdžos ³⁴.

Bezkatalizatora PVD tehnikas trūkums ir mazais nanovadu iznākums sintēzes laikā, kas kavē šo nanostruktūru masveida ražošanu, kas nepieciešama, piemēram nanovadu sakārtošanai uz elektrodiem ar dielektroforēzes metodi. Liela iznākuma nanovadu augšana ir sasniegta, kā katalizatorus lietojot Au nanodaļiņas ⁶² un ITO substrātus ³⁴. Tomēr šādi audzēti nanovadi var būt legēti ar katalizatora atomiem, kas, palielinot tilpuma lādiņnesēju blīvumu nanostruktūrās, nomāc lādiņnesēju transportu, ko rada topoloģiskie virsmas stāvokļi.

Nesen arī ziņots, ka Bi_2Se_3 nanovadiem ir terašu veidu struktūras ^{58,63}, kas novietotas netālu no to šķautnēm. Šo terašu savlaicīga noteikšana ir svarīga gan TI, gan NEM struktūru izveidē, jo to klātbūtne nanovados var būt nevēlama (Attēls 1.1).



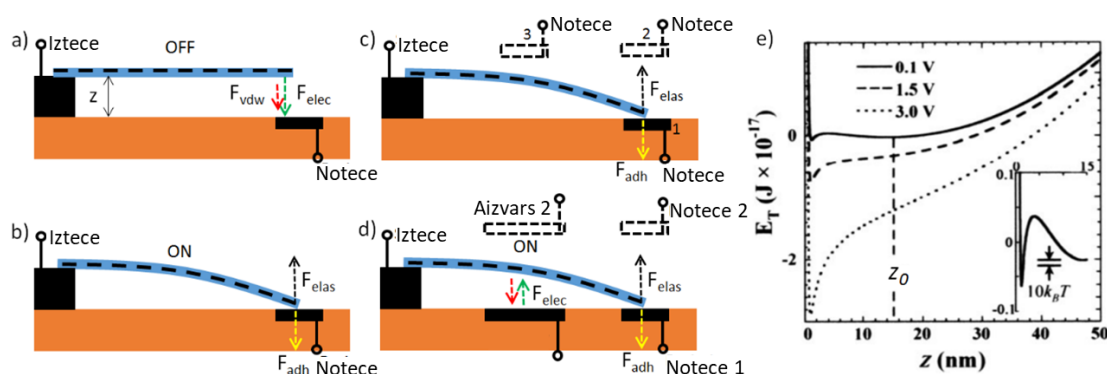
Attēls 1.1 AFM attēls ar Bi_2Se_3 nanovadu, kuram ir terase.

1.1.3. Nanovadu pielietojumi

1.1.3.1. NEM slēdži, to arhitektūra un darbības principi

NEM slēdži var tikt iedalīti divās lielās grupās – 2 terminālu slēdžos, kuros tiek izmantoti izteces un noteces elektrodi un 3 terminālu slēdžos, kuros bez izteces un

noteces elektrodiem tiek izmantots arī aizvara elektrods (Attēls 1.2 ²¹). Pilns NEM slēdža darbības cikls sastāv no (1) elektriska un mehāniska kontakta izveides starp slēdža aktīvo elementu un kontakta elektrodu, kā ietekmē caur sistēmu sāk plūst strāva; (2) NEM slēdža aktīvā elementa mehāniskā un elektriskā atslēgšanās no kontakta elektroda, kas nozīmē strāvas plūsmas pārtraukšanu. Šis darbības pamatā ir pievelkošā elektrostātiskā (F_{elec}), atgrūdošā elastības (F_{elas}) un pievelkošā van der Vālsa (F_{vdW}) spēka (tuvos attālumos un kontaktā) balansēšana (Attēls 1.2).



Attēls 1.2 a) 2T NEM slēdža attēls izslēgtā (off) stāvoklī, kad ir pielikts elektrostātiskais spēks, un ieslēgtā (on) stāvoklī (b), kad nanovads ir kontaktā ar noteces elektrodu un darbojas adhēzijas spēks, kas tur nanovadu kontaktā un nanovada elastības spēks, kas rauj to ārā no kontakta. c) 2T NEM slēdža shēma, kad tiek izmantoti vairāk noteces elektrodi. d) 3T NEM slēdža shēma, kad tiek izmantoti aizvara elektrodi, lai ievilktu nanovadu kontaktā. e) Pilnās enerģijas grafiks nanovadam pie dažādiem spriegumiem. Elektroda virsma ir pozīcijā $z=0$. Ieslēgums parāda enerģijas barjeru starp diviem stabiliem minimumiem salīdzinājumā ar $10k_B T$ istabas temperatūrā ²¹.

NEM slēdža galvenais darbības princips var tikt aprakstīts ar pilno aktīvā elementa potenciālo enerģiju $E_T = \int F dz$. Šī elementa kopējā enerģija var tikt izteikta kā

$$E_T = E_{vdW} + E_{elas} + E_{elec} \quad (1.1)$$

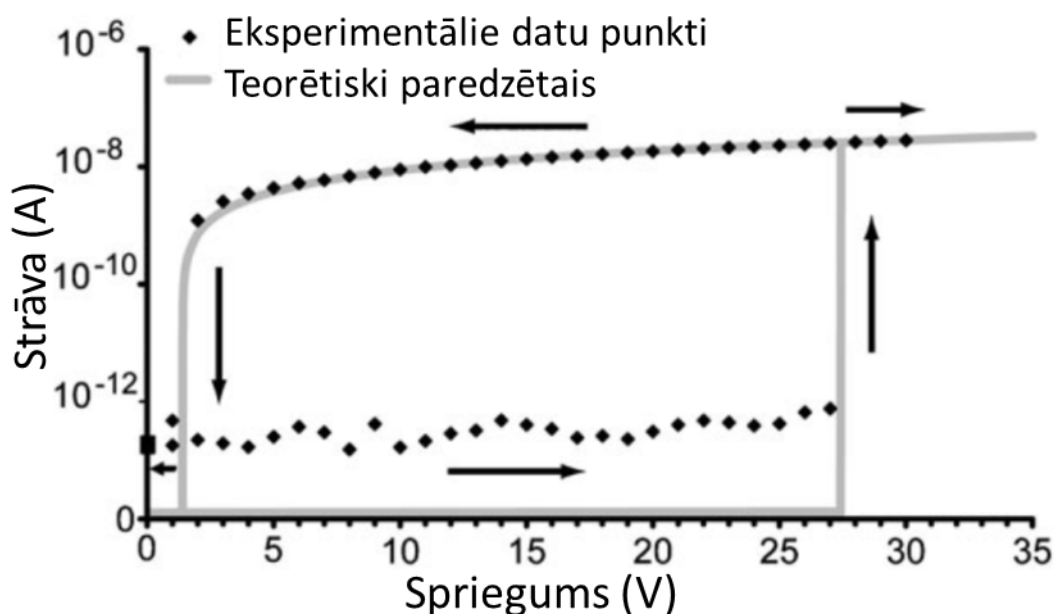
kur E_{vdW} – Van der Vālsa enerģija, E_{elas} – elastības enerģija un E_{elec} – elektrostātiskā enerģija.

Diagramma ar nanovada potenciālās enerģijas piemēru ir parādīta Attēlā 1.2e. Kad elektrostātiskais spēks nav pielikts vai tas ir ļoti mazs, enerģijai ir divi lokāli minimumi, kur viens ir nanovada sākotnējā pozīcijā z_0 , bet otrs dažu nm attālumā no elektroda (z). Minimums, kurš atrodas koordinātā z_0 , ir nanovada OFF stāvoklis. Elastiskajai potenciālajai enerģijai būtu jābūt simetriskai ap z_0 stāvokli, kas tā arī ir līdz brīdim, kad nanovads ir tik tuvu elektroda virsmai, ka van der Vālsa mijiedarbības enerģija spēj pietiekami izmainīt potenciālu, tādējādi radot vēl vienu minimumu tuvu elektroda

virsmi, kas reprezentē slēdža ON stāvokli. Lai šie abi stāvokļi būtu stabili, potenciāla barjeras augstumam starp abiem minimumiem pie atbilstošās temperatūras ir jābūt daudz lielākai par $\gg 10k_B T$ ⁶⁴, kur k_B – Bolcmaņa konstante un T – temperatūra. Ja sistēmu ievieto lielākā elektriskā laukā, tas samazina potenciāla barjeru starp abiem minimumiem līdz brīdim, kad tā pazūd pavisam. (Attēls 1.2e, raustītas līnijas).

Tā kā NEM slēdža aktīvajam elementam ir galīgs stinguma koeficients, tad ielekšana kontaktā nav gluda. Mirklī, kad kopējā pievilkšanās spēka gradients starp elektrodu un aktīvo elementu pārsniedz aktīvā elementa stinguma koeficientu (Attēls 1.2 b,c), aktīvais elements paātrinās elektroda virzienā, kam seko ielekšana kontaktā (mehāniska un elektriska kontakta izveidošanās), kam seko strāvas plūsma caur kontaktu^{21,22,64–66}.

Ielekšanas spriegums ir atkarīgs no ierīces ģeometrijas un aktīvā elementa stinguma. Nanovads atslēdzas no kontakta, ja stinguma koeficients ir lielāks par kopējo pievilkšanās spēku kontaktā (Attēls 1.3).



Attēls 1.3 Voltampēru raksturlīkne NEM slēdzim, kur salīdzināts teorētiski paredzētais (pelēkā līnija) un eksperimentālie datu punkti²²

Tā kā adhēzijas spēks NEMS kontaktos ir relatīvi daudz lielāks nekā līdzīgos mikroskopiskos vai makroskopiskos slēdžos un to pārsvarā nosaka van der Vālsa spēki⁶⁷, atslēgšanās notiek pie zemāka sprieguma nekā ieslēgšanās, un ir novērojama histerēze voltampēru raksturlīknēs (Attēls 1.3)^{18,20,22}.

1.2. Nanovads ārējā elektriskajā laukā

Teorētiski aktīvo elementu (nanovadu) NEM slēdži (Attēls 1.2) var aprakstīt kā harmonisku oscilatoru (vienādojums 1.2):

$$\ddot{y}(t) + \frac{2\pi f_0}{Q} \dot{y}(t) + (2\pi f_0)^2 y(t) = F(y, t) \quad (1.2)$$

kur y – nanovada noliece perpendikulāri tā brīvajam galam, f_0 – oscilatora īpašfrekvence, Q – kvalitātes faktors, un $F(y, t)$ – ārējais spēks uz masas vienību. Mūsu gadījumā, šis spēks ir elektrostatisks un proporcionāls elektriskā lauka kvadrātam. Elektriskais lauks savukārt ir proporcionāls starp nanovadu un elektrodu pieliktajam spriegumam. Ja vienlaicīgi tiek pielikts gan sinusoidāli laikā mainīgs (AC), gan laikā konstants (DC) lauks, tad rezultējošo spēku var izteikt kā

$$F_{elec}(y, t) = g(y) \left(U_{dc}^2 + \frac{1}{2} U_{ac}^2 + 2U_{dc}U_{ac}\sin(2\pi ft) - \frac{1}{2} U_{ac}^2 \cos(4\pi ft) \right) \quad (1.3)$$

kur U_{AC} – AC lauka spriegums, U_{DC} – DC lauka spriegums, f – AC lauka frekvence un $g(y)$ – ģeometriskais faktors^{68,69}.

Lai atrastu nanovada rezonanses frekvenci, var pieņemt, ka nanovads var tikt aprakstīts ar Eilera-Bernulli teoriju elastīgam stienim, kuram atrisinot tam attiecīgo Eilera-Lagranža vienādojumu:

$$\frac{\delta^2}{\delta x^2} \left(EI \frac{\delta^2 y}{\delta x^2} \right) + \rho S \frac{\delta^2 y}{\delta t^2} = 0 \quad (1.4)$$

kur x – koordināta pa nanovada asi, E – Junga modulis, I – laukuma inerces moments, kas ir atkarīgs no nanovada šķērsriezuma formas, ρ – stieņa blīvums un S – stieņa šķērsriezuma laukums. Atrisinot šo vienādojumu, var iegūt, ka nanovada rezonanses frekvence f_0 ir

$$f_0 = \frac{\beta^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho S}} \quad (1.5)$$

kur L – stieņa garums un β – īpašvērtības parametrs, kas ir atkarīgs no tā robežnosacījumiem.

1.3. Procesi kontaktos

Uzticamam NEM slēdzim lietošanas laikā ir nepieciešams saglabāt stabilu darbību. Pieņemot, ka slēdzis atrodas tam optimālā vidē, tā kontakta īpašības pārsvarā nosaka kontaktā esošo elementu ķīmiskais sastāvs un to patiesais kontakta laukums. Lai arī izpratne par procesiem NEM slēdža kontaktos ir ļoti svarīga, ir pieejami tikai daži pētījumi par kontakta laukumu un tā ietekmi uz slēdža darbību^{18,20}. Tālāk tiks apskatīti galvenie kontaktu tipi un tajos dominējošie procesi.

1.3.1. Mehāniskais kontakts

Nanovada mehānisko kontaktu nosaka Adhēzijas spēks (F_{adh}). Raugoties no fundamentālā skatu punkta, kontakts ir veidots no atomiem, kas veido kontakta interfeisu. Lai atvieglotu kontakta aprakstu, nanoskalā daudzi kontakta modeļi tiek veidoti kā kontakti ar vienu saskares punktu (*single asperity model*), kur kontaktā esošie elementi tiek aprakstīti kā singulāras virsotnes ar liekuma rādiusu robežās starp dažiem nanometriem līdz mikrometriem, un var tikt uzskatītas kā bezgalīgi gludas⁷⁰.

Saskaņā ar adhēzijas teorijām⁷¹⁻⁷⁴, adhēzijas spēks var tikt novērtēts kā $F_{adh} \sim R \cdot \gamma$, kur R ir kontaktā esošo virsmu rādiuss un γ ir adhēzijas enerģija

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (1.6)$$

kur γ_1 un γ_2 – kontaktā esošo materiālu virsmas enerģijas un γ_{12} – savstarpējā kontaktā esošo materiālu virsmas enerģiju starpība. Ja kontakts tiek veidots no viena materiāla, tad $\gamma_{12}=0$. Šī iemesla dēļ nanokontakta stiprībai virsmas enerģija ir otrs kritiskais faktors (kopā ar virsmas laukumu).

Reāls kontakts sastāv no daudz atsevišķām virsotnēm, kuras katra veido nanokontaktu, kā rezultātā patiesais kontakta laukums ir mazāks nekā tas, kas ir paredzēts vienas gludas virsotnes teorijā. Neskatoties uz to, simulācijas ⁷⁵ parāda, ka eksperimentālie rezultāti, kas iegūti vairāku virsotņu kontaktiem, lieliski saskan ar plaši lietoto Možē-Dugdale vienas virsotnes modeli ⁷⁶. Lai arī šī atbilstība ir daļēji iespējama tāpēc, ka Možē-Dugdale modelim ir vairāki pielaižošanas parametri, kuri spēj notušēt tā nepilnības ⁷⁵, šis modelis ir noderīgs, lai ērti un ticami novērtētu adhēziju nanokontaktos.

Lai arī Možē-Dugdale modelis piedāvā analītisku risinājumu, iegūtie vienādojumi ir diezgan neparocīgi, lai tos varētu ērti salīdzināt ar eksperimentālajiem rezultātiem, kā, piemēram, atomspēku mikroskopa (AFM) vai NEM slēdžu nanokontaktu mērījumiem. Karpiks et al. ⁷¹ pielāgoja Možē-Dugdale iegūtos rezultātus, lai varētu iegūt izteiksmi adhēzijas spēkam F_{adh} , kuru varētu ērti lietot eksperimentālo datu aprakstam:

$$F_{adh} = \pi \cdot \gamma \cdot R_{red} \cdot \left(\frac{-7}{4} + \frac{1}{4} \left(\frac{4.04\lambda^{1.4} - 1}{4.04\lambda^{1.4} + 1} \right) \right)$$

$$R_{red} = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}$$

$$\lambda = 1.1570 \cdot \mu \tag{1.7}$$

$$\mu = \left(\frac{16 \cdot R_{red} \cdot \gamma^2}{9 \cdot K^2 \cdot z_0^3} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$K = \frac{4}{3} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1}$$

kur γ – adhēzijas darbs, R_{red} – reducētais rādiuss, λ – Maugis parametrs, μ – Tabora parametrs, K – reducētais Junga modulis abām saskarsmes virsmām, z_0 – attālums starp abām virsmām miera stāvoklī, ν_1, ν_2 – Puasona koeficienti abiem materiāliem kontaktā, E_1, E_2 – Junga moduļi abiem materiāliem kontaktā ⁷¹

1.3.2. Elektriskais kontakts

NEM slēdža elektriskos parametrus (pretestību, no kuras atkarīga kontaktam cauri plūstošā strāva) ļoti bieži nosaka un limitē tā kontakta nevis aktīvā elementa

pretestība. Ja ir metāla/metāla kontakts, tad vairumā gadījumu tas ir Omisks, kas ir labi mazas jaudas NEM slēdžiem. Pie lielākiem spriegumiem, kas izraisa lielas caur kontaktu plūstošās strāvas, šādi slēdži strauji degradējas, kas visbiežāk izpaužas kā aktīvā elementa sadegšana ³.

Ja kontaktā ir nevadošs oksīda slānis (piemēram, SiO₂ vai GeO₂), tad tajā vienmēr rodas tuneļbarjera. Kad kontaktā ir šāda barjera, kontakta pretestību nosaka gan barjeras platums, gan augstums. Vispārīgi elektronu tunelēšanu var iedalīt divās lielās grupās – termojoniskā emisijā ^{77,78}, kas dominē augstās temperatūrās, un kvantu mehāniskā tunelēšanā cauri barjerām. Kvantu mehānisko tunelēšanu var iedalīt tiešā ^{78,79} un Faulera-Nordhaima (FN) tunelēšanā ^{78,80,81}. Tiešā tunelēšana notiek, kad potenciāla barjera ir trapeces veida, bet FN tunelēšana, kad barjera ir trijstūrveida ^{20,82,83}. Sākotnējās potenciāla barjeras forma ir atkarīga gan no kontakta izmēra un topogrāfijas, gan arī kontaktējošo materiālu zonu struktūras ⁷⁹. Barjeras formu var arī modulēt ar tam pieliktu izteces-noteces spriegumu. Piemēram, zemās temperatūrās (123 K) Pd-MoS₂ robežvirsmā pie lielākiem izteces-noteces spriegumiem ir novērota transporta mehānisma maiņa no tiešas tunelēšanas uz FN tunelēšanu ⁷⁸. Strāvas blīvumu j_{FN} , kas plūst caur kontaktu FN tunelēšanas laikā var aprakstīt ar vienādojumiem

$$j_{FN} = C_{FN} E_{ox}^2 e^{-\frac{-\beta}{E_{ox}}} \quad (1.8)$$

$$C_{FN} = q^3 m_0 / 8\pi h m_{ox} \phi_b$$

kur q – elektrona lādiņš, m_0 un m_{ox} – elektrona masas vakuumā un oksīdā, h – Planka konstante, ϕ_0 –potenciāla barjeras augstums starp Pd un MoS₂, $E = U/(\epsilon_{ox} d)$ – elektriskā lauka intensitāte, ϵ_{ox} – oksīda dielektriskā caurlaidība, d – oksīda slāņa biezums ^{80,81,84}.

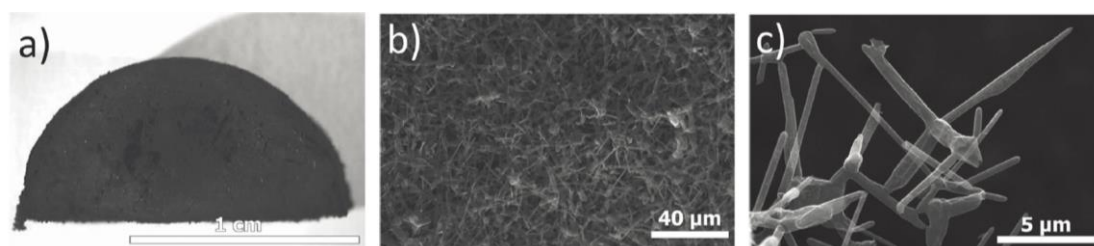
Pašlaik nav labi izpētīts, kā NEM slēdža elektriskā kontakta īpašības mainās, kad caur to plūst strāva, ja tajā ir nevadošs oksīda slānis.

1.4. 3D poraini oglekļa materiāli, aerografīts

Kopš grafēna atklāšanas, no oglekļa veidotas porainas 3D struktūras ir audzētas ar tiešo audzēšanu, slapjo ķīmiju un no veidnēm ^{85–91}. Piemēram, nanoizmēra oglekļa

struktūrām, kas ir audzētas no oglekļa nanocaurulītēm vai grafēna plātnēm ⁹², ir ļoti liela virsmas/tilpuma attiecība, kā rezultātā tām parādās interesantas fizikālās un ķīmiskās īpašības. Tiesa, lai šādu struktūru īpašības varētu efektīvi pielietot, ir nepieciešams iegūt tās makroskopiskos apjomos ar pietiekamu mehānisko stiprību ⁹³. Šādu makroskopisku 3D tīklojumu iegūšana nav triviāla – piemēram, no oglekļa nanocaurulītēm veidotas struktūras, kuras tur kopā tikai van der Vālsa spēki, jau pēc dažām saspiešanas reizēm mehāniski degradējas. Šos trūkumus ir mēģināts novērst ar oglekļa nanocaurulīšu pārklāšanu ar grafēnu ⁹⁴, to sakausēšanu kopā ⁹⁵, un ar bora pievienošanu, lai izveidotu kovalentas saites starp tām ⁹⁶.

Aerografīts ir ļoti viegls porains oglekļa materiāls, kura pamatā ir oglekļa tetrapodi ar tukšu vidu (Attēls 1.4). Šie tetrapodi ir iegūti vispirms sintezējot ZnO tetrapodu veidņus ar liesmas transporta sintēzi, tad ar ķīmiskā tvaika nogulsnešanu uz tiem daudzslāņainu grafēnu un beigās ķīmiski nokodinot nost ZnO veidņus, tādējādi iegūstot aerografīta tetrapodus, kas ir cauri un ar vaļējiem vai noslēgtiem galiem atkarībā no sintēzes parametriem ^{27,97-99}. Šādu tetrapodu izmantošana par porainu tīklojumu pamatelementiem ir perspektīva to uz visām pusēm vērsto kāju dēļ, kas efektīvi novērš to ciešu sakārtošanos. Iegūtais makroskopiskais aerografīta materiāls ir ļoti viegls (blīvums mazāks par 200 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$) un ar augstu porainību (porainība lielāka par 99.99%) ²⁷. Šādam materiālam ir arī ļoti labas makroskopiskās īpašības, kā, piemēram, liela īpatnējā stiepes izturība σ/ρ (σ – maksimālā slodze, ρ – materiāla blīvums) un īpatnējais Junga modulis E/ρ (E – Junga modulis) ²⁷. Lai arī literatūrā ir dati par makroskopiska aerografīta materiāla mehāniskajām īpašībām, nav pētītas to veidojošo individuālo aerografīta tetrapodu mehāniskās īpašības un to deformācijas mehānisms, kura izprašana ir nepieciešama, lai varētu paredzēt kā mainīsies makroskopiskā aerografīta īpašības atkarībā no sintēzes parametriem.



Attēls 1.4 Aerografīta paraugs a) makroskopiska aerografīta fotogrāfija; b)-c) aerografīta tīklojums dažādos palielinājumos.

1.4.1.1. Nanovadu vides sensori

Viens no nanovadu pielietojumiem ir kā pamatelementiem tādās ierīcēs kā bioloģisku un ķīmisku vielu sensoros ¹⁰⁰⁻¹⁰². To augstā jutība uz apkārtējās vides vielām, kas adsorbējas uz to virsmas ir saistīta ar to lielo virsmas/tilpuma attiecību. Šo jutību var mainīt, mainot nanovadu diametru, morfoloģiju un leģējuma koncentrāciju. Tāpat ir dati, ka nanovadi, kuru rādiuss ir mazāks par lādiņa ekranēšanas platumu, ir ultrasensitīvi uz apkārtējo vidi, jo to virsmai ir liela ietekme uz visu to tilpumu ¹⁰³. Tāpat arī nanovadiem ir novērotas rezistīvas pārslēgšanās, kas ir tikušas izskaidrotas ar tādiem mehānismiem kā tilpumā lādiņa ierobežotu strāvu ⁴⁰ un skābekļa vakanču modeli ^{41,42}.

Bi_2S_3 ir n-tipa pusvadītājs, kurā esošās sēra vakances rada lielu īpatnējo pretestību izkliedi ¹⁰⁴. Literatūrā ir minēti pētījumi par Bi_2S_3 nanovadu izmantošanu ūdeņraža, skābekļa un organisku savienojumu detektēšanā ¹⁰⁵⁻¹⁰⁸, tiesa, nav bijusi padziļināta izpēte par vides relatīvā mitruma (RH) ietekmi uz Bi_2S_3 elektriskajām īpašībām.

2. Eksperimentālā daļa

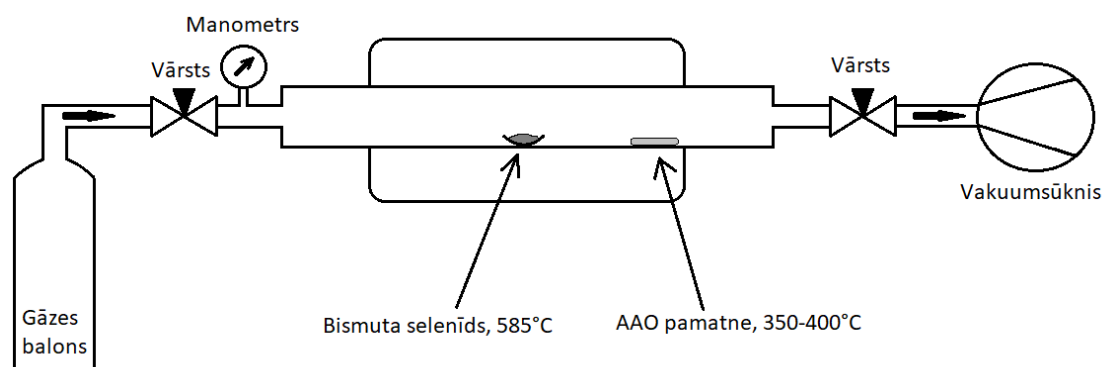
2.1. Bi_2Se_3 nanostruktūru sintēze

Lai izveidotu pašorganizētas poraina anodizēta alumīnija oksīda (AAO) pamatnes ar izaugumiem starp porām^{109–111}, tika izmantota standarta divu soļu anodizēšana. Anodizējot augstas tīrības Al pamatni (99.999 %, 0.32 mm, 10x18 mm, Good Fellow) tika iegūtas ultraplānas AAO membrānas. Al pamatnes tika nomazgātas ar acetonu un elektropulētas perhlorskābes-etanola maisījumā (1:4). Al pamatnes tika anodizētas divās dažādās vidēs – 0.3 M sērskābes elektrolītā ar 25 V spriegumu vai 0.3 M skābeņskābes šķīdumā ar 40 V spriegumu. Pēc 2 stundu ilgas virsmas anodizēšanas, anodizētais oksīda slānis tika nokodināts, lietojot fosforskābes/hromskābes maisījumu. 60 s ilgā otrreizēja anodizēšanā tādos pašos apstākļos kā pirmajā anodizēšanā (attiecīgi 0.3 M sērskābes elektrolītā ar 25 V spriegumu vai 0.3 M skābeņskābes šķīdumā ar 40 V spriegumu) tika iegūtas ultraplānas sakārtotas AAO membrānas. Plānas nesakārtotas AAO membrānas tika sintezētas 60 s ilgā pirmajā anodizēšanā, lietojot 0.3 M sērskābes šķīdumu un 25 V spriegumu.

Bezkatalizatora Bi_2Se_3 nanovadu PVD sintēze tika īstenota līdzīgi iepriekš aprakstītajai⁵⁸. Sintēze tika veikta vienas zonas kvarca krāsnī (GCL-1100X, MTI Corp). Kā izejmateriāli tika lietoti Bi_2Se_3 kristāli (99.9 % Sigma Aldrich). Tie tika ielikti kvarca caurules centrā, kurš pēc tam tika uzkarstēts.

AAO pamatnes caurulē tika noliktas vietā, kur gāzes plūsma nesa Bi_2Se_3 izejmateriālu to virzienā un maksimālā temperatūra sintēzes procesā nepārsniedza 350-400 °C (Attēls 2.1). Pirms sintēzes kvarca caurule tika izvēdināta ar N_2 un vakuumēta līdz 0.5-5 Torr spiedienam un noslēgta. Bi_2Se_3 izejmateriālu kristāli tika uzkarstēti līdz 585 °C lielai temperatūrai ar ātrumu 12.5-18.5 °C/min. Šī karsēšanas procesa beigās izejmateriāla tvaika spiediens caurulē sasniedza 4.5-20 Torr. Pēc tam tika sāka sistēmas dabiska dzesēšana līdz istabas temperatūrai, kuras laikā, kad sistēmas temperatūra bija 535-475 °C robežās pirmajai eksperimentu sērijai un 535-500 °C robežās otrajai eksperimentu sērijai, tika palaista gāzes plūsma (gāzes spiediens apmēram 25 Torr). Gāzes plūsma tika lietota, lai inducētu nanovadu augšanu. Otrajai eksperimentu sērijai pēc gāzes plūsmas apturēšanas caurule tika atvakuumēta. Kad

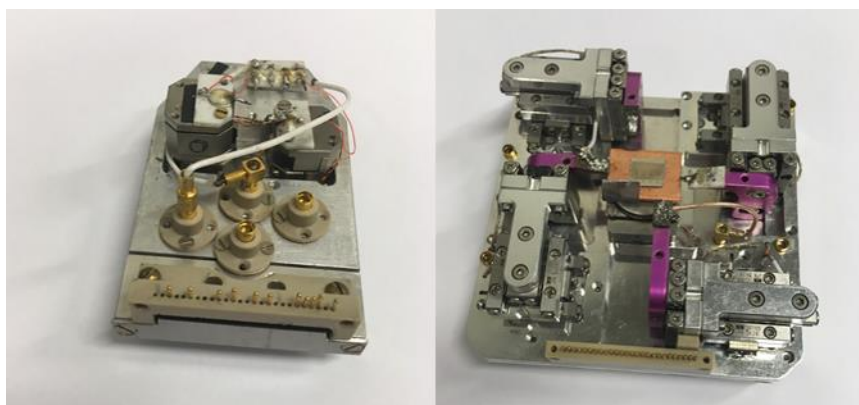
temperatūra caurules centrā samazinājās līdz 475 °C, lai apstādinātu nanostruktūru augšanu, caurule tika piepildīta ar N₂ līdz 800 Torr spiedienam. Paraugi (Al pamatnes ar AAO membrānām, uz kurām bija uzaugušas ar Bi₂Se₃ nanostruktūras) tika izņemti no caurules, kad tā sasniedza istabas temperatūru.



Attēls 2.1 Bi₂Se₃ nanovadu sintēzes eksperimentālā shēma.

2.2. Nanomanipulācijas

Nanomanipulācijas (nanovadu pārvešana uz Au adatām mērījumu veikšanai un NEM slēdžu demonstrēšana) tika veiktas *in-situ* skenējošajā elektronu mikroskopā (SEM) Hitachi FE-SEM S 4800 ar speciāli pielāgotiem SmarAct 13D un AttoCube (motori ANPx51 x un y virzienam un ANPz51 z virzienam) nanomanipulatoriem³⁴ (Attēls 2.2). Nanomanipulatoru izmantošana ļāva reālā laikā mainīt elektrodu izvietojumu (mērāmās NEM ierīces ģeometriju), kas ir daudz ērtāk fundamentālajai izpētei, salīdzinot ar litogrāfijas veikšanu katrai iespējamajai NEM slēdža ģeometrijai atsevišķi.



Attēls 2.2 a) AttoCube manipulators; b) SmarAct manipulators

2.3. Nanovadu nostiprināšana ar elektronu stara inducētu nogulsnēšanu

Nanovadi tika nostiprināti uz Au adatām lietojot Tescan Lyra SEM-FIB sistēmu, nogulsnējot Pt uz nanovada-zelta kontakta virsmas. Lai nodrošinātu stabilu mehānisku un elektrisku kontaktu, Pt strēmeļu platums bija vismaz 5 reizes platāks nekā nanovada diametrs (Attēls 3.22b ieslēgums) ^{112,113}. Stabils mehāniskais un elektriskais kontakts ir nepieciešams gan, lai varētu veikt korektus Junga moduļa mērījumus ¹¹³, gan arī, lai, veicot nanovada sākotnēji brīvā gala elektriskā un mehāniskā kontakta ar pretējo elektrodu mērījumus, izmaiņas nenotiktu iepriekš nostiprinātajā nanovada kontaktā (Attēls 3.22b ieslēgums).

2.4. Elektrodu izveide elektrisko mērījumu veikšanai uz Si-SiO₂ pamatnēm

Bi₂S₃ un Ge_{1-x}Sn_x nanovadi no sagatavotām suspensijām tika uznesti uz Si pamatnēm ar termāli audzētām 380 nm – 1 μm biezām nevadošām SiO₂ virskārtām. Elektrodu uzvešanai uz nanovadiem tika lietota Elektronu stara litogrāfija (Raith, Elphy Quantum kopā ar SEM Hitachi S-4800). Elektrodi tika metalizēti ar Ti/Au, lietojot Gatan 682 putināšanas un kodināšanas sistēmu. Atkarībā no tā, kādus kontaktus (Omiskus vai Šotki) bija paredzēts iegūt, nanovadi pirms metālu uzputināšanas tika vai netika apstrādāti ar Ar⁺ joniem (5 keV, 120 μA, 10 s) ¹¹⁴.

2.5. Elektrisko mērījumu veikšana

Elektrisko mērījumu veikšanai tika izveidota un lietota sistēma, kas nodrošināja elektriskā signāla nonākšanu no ārpuses elektronu mikroskopā ^{34,112,115}. Tika izmantotas šādas iekārtas: sprieguma avoti/ampēometri Keithley 6430 un 6487; signālu ģenerators – Agilent N9310A; oscilogrāfs – Tektronik TDS 1002, elektrisko mērījumu sistēma ar kontrolējamu temperatūru – Quantum Design PPMS DynaCool.

3. Rezultāti

Tabulā 3.1 ir apkopoti dati par nanostruktūrām, kuras ir analizētas šajā darbā saistībā ar to perspektīvajiem pielietojumiem NEMS un mitruma sensoros. Kā redzams no Tabulas 3.1, tad Bi_2Se_3 nanovadi ir perspektīvi pielietojumiem NEMS to mazās īpatnējās pretestības dēļ. Šajā darbā tika izstrādāta Bi_2Se_3 nanovadu sintēzes metode ar lielu iznākumu, lai varētu veidot nanovadu masīvus ar, piemēram, dielektroforēzes metodi. Tika arī izveidota metode Bi_2Se_3 nanovadu terašu, kas var mainīt nanovadu nolieces virzienu ārējā spēka ietekmē, noteikšanai kā arī demonstrēts uz Bi_2Se_3 nanovadiem balstīts NEM slēdzis.

Literatūrā jau ir demonstrēti Ge nanovadi kā perspektīvi pielietojumiem NEMS ^{20,35}. Šajā darbā tika pētīts tiem apkārt esošais dabīgā oksīda slānis un tā modifikācijas slēdža darbības laikā, kas var stipri ietekmēt sistēmas kopējās fizikālās īpašības. $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadi ar $\sim 9\%$ at. Sn sastāvu ir perspektīvi pielietojumiem NEMS, jo to mehāniskās īpašības varētu būt līdzīgas Ge mehāniskajām īpašībām. Šajā darbā pirmo reizi tika noteikts $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadu Junga modulis un tā īpatnējā pretestība kā arī realizēts slēdzis ar $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadu kā aktīvo elementu.

Literatūrā ir demonstrēta makroskopiska aerografīta elastība lielā deformāciju apgabalā, bet nav zināms individuālu aerografīta tetrapodu deformācijas mehānisms, kurš ir svarīgs potenciālai NEM slēdžu izveidei un tika izpētīts šajā darbā.

Iepriekš ir demonstrēta Bi_2S_3 nanovadu jutība uz skābekli, kā arī vadāmības tipa maiņa no n uz p tipu atkarībā no apkārtējās vides mitruma nanovadiem ar Omiskiem kontaktiem ¹¹⁴. Šajā darbā ir analizēta vides mitruma ietekme uz Bi_2S_3 nanovadiem ar Šotki kontaktiem.

Tabula 3.1 Nanovadu fizikālās īpašības un iespējamie pielietojumi.

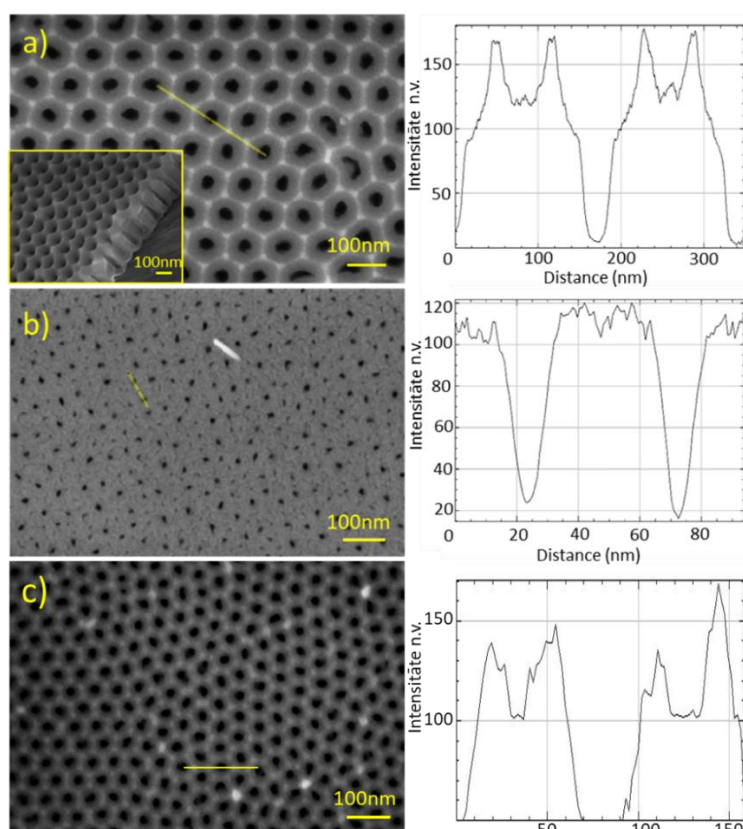
	ρ ($\Omega \cdot m$)	E, GPa	Pielietojamība NEMS	Pielietojamība sensoros
Bi_2Se_3	(2.3-11) $\cdot 10^{-6}$ 58	44 116	+ maza pretestība - ir novērota terašu veidošanās sintēzes procesā. - Nepieciešama sintēze ar lielu iznākumu	Ir novērota Bi_2Se_3 nanopārklājumu jutība uz apkārtējās vides mitrumu ¹¹⁷
Ge	0.00014-3000 118-120	92 121	+ Augsts Junga modulis, demonstrēts slēdžos - oksīda slānis modificējas slēdža darbības laikā	<i>Nav datu</i>
$Ge_{1-x}Sn_x$	<i>Nav datu</i>	<i>Nav datu</i>	+ Neveidojas oksīda slānis	<i>Nav datu</i>
Bi_2S_3	0.53 107	<i>Nav datu</i>	- Liela pretestība, kas ir slikti pielietošanai NEMS	+ Novērota jutība uz H_2 , O_2 , biomolekulām ¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ - Nav pētīta jutība uz vides mitrumu.
aerografīta tetrapodi	<i>Nav datu</i>	<i>Nav datu</i>	<i>Nav datu</i>	+ liela porainība. 122,123

3.1. Nanostruktūru sintēze, topogrāfija un fizikālās īpašības

3.1.1. Bi₂Se₃ Nanovadu augšanas parametri, struktūra un izmēri

Šīs nodaļas rezultāti ir arī apkopoti publikācijā (9).

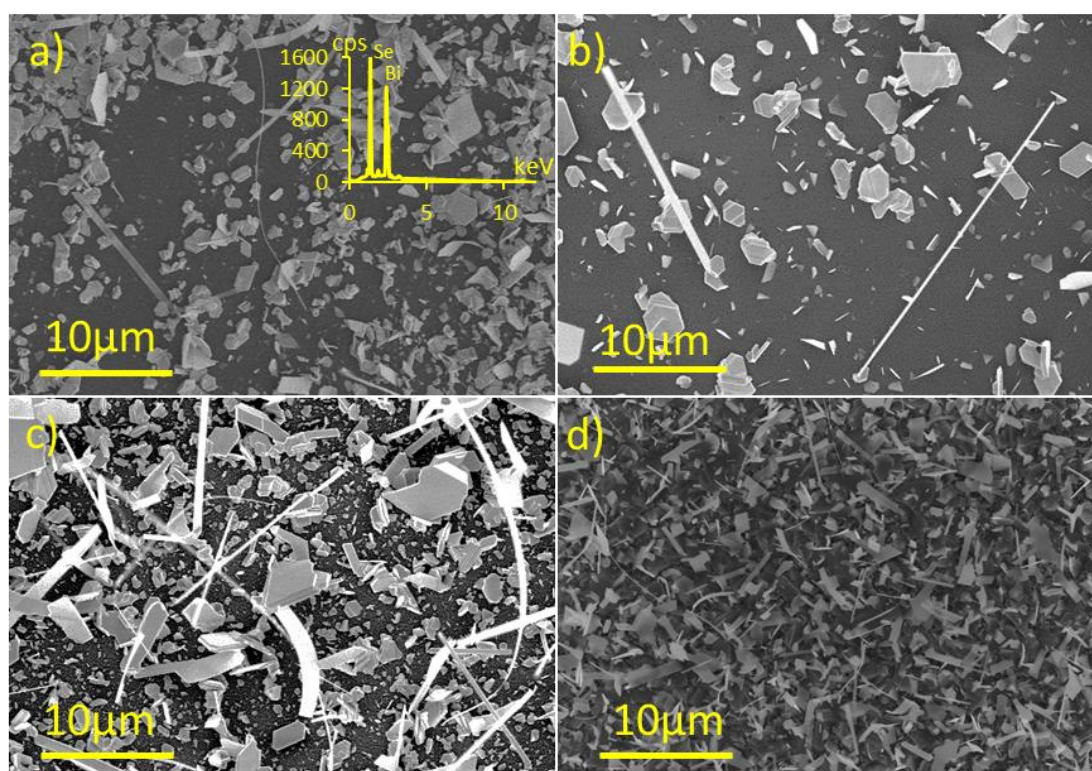
Lai salīdzinātu nanovadus, kas ir auguši uz dažādām pamatnēm, uz stikla audzētas Bi₂Se₃ nanostruktūras tika salīdzinātas ar tām, kas ir audzētas uz 3 dažādi anodizētām vienāda biezuma (250-300 nm Attēls 3.1), bet dažādu poru izmēru un sakārtotības AAO membrānām (Attēls 3.1a,b,c). Ultraplānām membrānām ar periodisku poru struktūru un poru diametriem 41±6 nm (anodizētas pie 40 V skābeņskābē, Attēls 3.1a) un 24±4 nm (anodizētas pie 25 V sērskābē, Attēls 3.1c) ir labi saskatāmas piltuves tipa poru atveres kā arī izaugumi 3 poru saskaršanās vietās (Attēls 3.1 augšējais un apakšējais virsmas grafiks labajā pusē). Turpretī AAO membrānas ar nesakārtotām porām, sastāv no 15±3 nm lielām porām bez piltuves tipa poru atvērumiem un izaugumiem starp tām (Attēls 3.1 vidējais virsmas grafiks labajā pusē).



Attēls 3.1 SEM attēli ar ultraplānām AAO membrānām: a) virsskats un skats zem leņķa (ieslēgums) ar sakārtotām AAO porām ar 41 nm diametru (veidotas skābeņskābē otreizējās anodizācijas laikā); b) – virsskats ar AAO membrānu ar nesakārtotām 14 nm lielām porām (veidotas sērskābē pirmreizējās anodizācijas laikā). c) – virsskats ar AAO membrānu ar sakārtotām 24 nm lielām porām (veidotas sērskābē otreizējās anodizācijas laikā) Atbilstošie virsmu grafiki nosacītās vienībās attēloti labajā pusē.

Maza palielinājuma SEM attēli ar uz stikla un AAO pamatnēm audzētām Bi_2Se_3 nanostrukturām ir redzami Attēlā 3.2. No attēla var redzēt, ka uz AAO membrānām ar sakārtotām porām uz to pašu virsmas laukumu aug vairāk nanovadi nekā uz stikla un AAO membrānām ar nesakārtotām porām un bez smailēm starp tām.

EDX dati (Attēls 3.2a – ieslēgums) parāda, ka Bi_2Se_3 nanovadi ir stehiometriski – Bi un Se attiecība ir 40 % Bi / 60 % Se visām strukturām, kas ir audzētas uz stikla un AAO substrātiem.



Attēls 3.2 SEM attēli ar Bi_2Se_3 nanostrukturām uz a) stikla (ieslēgums – EDX spektrs Bi_2Se_3 nanovadiem, kas sintezēti uz kvarca; b) AAO ar vidējo nesakārtoto poru diametru 15 nm; c) AAO ar vidējo sakārtoto poru izmēru 41 nm; a)-c) sintēzes parametri: izejmateriāla karsēšanas ātrums 12.5 °C/min, sākuma-beigu spiediens 5-20 Torr; d) AAO ar vidējo sakārtoto poru izmēru 24 nm, sintēzes parametri: izejmateriāla karsēšanas ātrums 18.5 °C/min, sākuma-beigu spiediens 0.5-4.5 Torr.

Dati par vidējo Bi_2Se_3 nanovadu skaitu un garumiem audzētiem uz dažādām virsmām ir redzami Tabulā 3.2. kurā redzams, ka sakārtota AAO virsma veicina nanovadu augšanu, un nanovadu skaits palielinās attiecīgi 18 un 23 reizes uz AAO membrānām ar poru diametriem 24 nm un 41 nm salīdzinājumā ar nanovadu skaitu uz stikla. Mainot sintēzes parametrus (izejmateriāla karsēšanas ātrums tiek palielināts par 6 °C/min un sākuma spiediens vienlaicīgi tiek samazināts līdz 0.5 Torr, kas rada beigu spiediena samazināšanos par aptuveni 15 Torr), nanovadu, kas tiek audzēti uz porām

ar diametru 24 nm (Attēls 3.2), skaits, var tikt palielināts līdz pat 80 reizēm, salīdzinot ar uz stikla pamatnes izaudzēto nanovadu skaitu.

Tabula 3.2 Nanovadu blīvums un garumi uz dažādiem substrātiem ar dažādām sintēzes metodēm.

Substrāts	Blīvums, nanovadi/1000 μm^2	Vidējais 3 garāko nanovadu garums μm uz 1000 μm^2 lielu laukumu
stikls	2	_***
AAO, nesakārtotas 15 nm poras*	1	_***
AAO, sakārtotas 24 nm poras*	18	18
AAO, sakārtotas 41 nm poras*	23	19
AAO, sakārtotas 24 nm poras**	80	9

* sintēzes parametri: izejmateriāla karsēšanas ātrums 12.5 C/min, sākuma-beigu spiediens 5-20 Torr.

** sintēzes parametri izejmateriāla karsēšanas ātrums 18.5 C/min, sākuma-beigu spiediens 0.5-4.5 Torr

*** nepietiekams nanovadu skaits, lai iegūtu vērtību. Tipiskais garums garākajam nanovadam – 20-30 μm

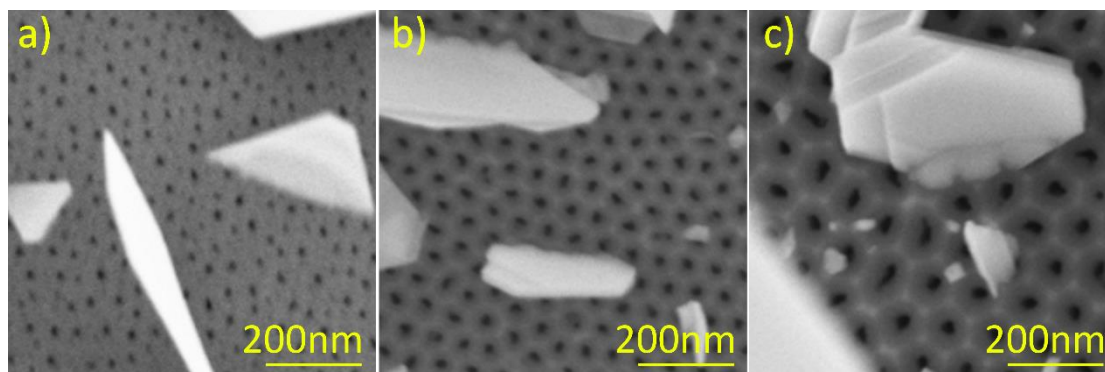
Tika noteikts, ka Bi_2Se_3 nanovadu garumi ir robežās no dažiem mikrometriem līdz 30 mikrometriem. Uz stikla audzētie nanovadi bija visgarākie – tipiskais garums garākajiem nanovadiem uz 1000 μm^2 bija 30 μm . Vidējais garums uz 24 nm un 41 nm diametra AAO porām audzētiem nanovadiem ar izejmateriāla karsēšanas ātrumu 12.5 °C/min un sākuma-beigu spiedienu 5-20 Torr bija attiecīgi 18 un 19 mikrometri (Tabula 3.2). Vidējais garums uz 24 nm diametra AAO porām audzētiem nanovadiem ar mainītajiem sintēzes parametriem bija 9 mikrometri (Tabula 3.2). Redzams, ka mainot sintēzes parametrus, ir iespējams kontrolēt sintezēto nanovadu skaitu un garumus (Tabula 3.2). Uz visiem substrātiem audzēto nanovadu vidējie platumi bija robežās starp 100 un 600 nm. Nanovadu platumu dati ir indikatīvi, jo tie tika mērīti no SEM

attēliem, kas neļauj veikt precīzu nanovadu platuma noteikšanu, tāpēc ka tie var atrasties leņķī pret elektronu staru.

Lielāko sintezēto nanovadu daudzumu uz AAO substrāta salīdzinājumā ar stiklu nevar skaidrot tikai ar to, ka uz AAO virsmas ir poras, jo, sintezējot nanovadus uz AAO substrāta ar nesakārtotām porām, kuru blīvums ir līdzīgs un diametrs ir 15 nm, iegūst līdzīgu nanovadu blīvumu, kāds tika iegūts uz stikla pamatnes.

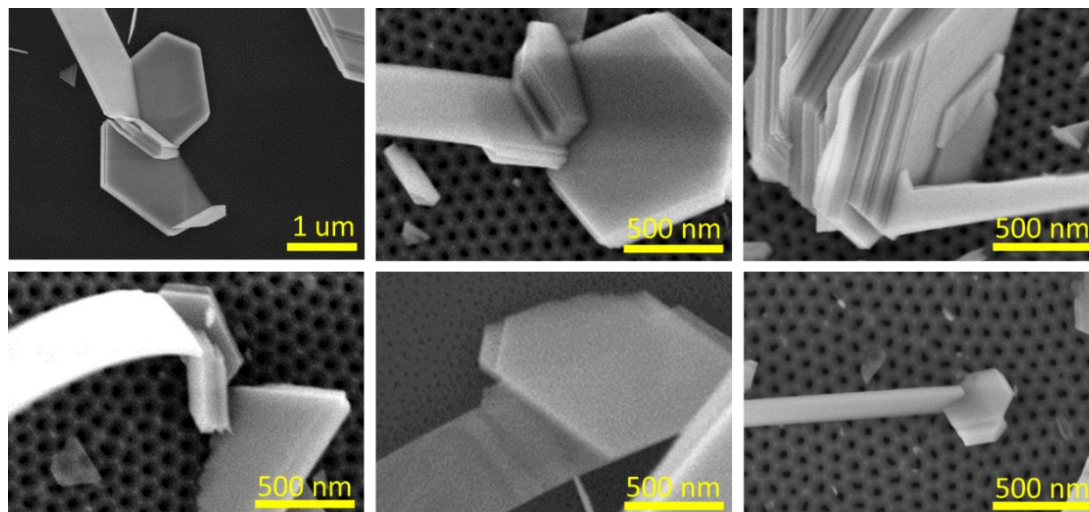
Lai arī rūpīga SEM attēlu izpēte parādīja, ka uz AAO ar sakārtotām porām sintezēto nanovadu iznākums palielinās 20-100 reizes salīdzinājumā ar to, kas iegūts uz stikla pamatnes, AAO virsma tieši nepiedalās nanovadu augšanā. No otras puses, tika atrasts, ka sakārtota nanoporu virsma veicina Bi_2Se_3 nanoplāksnīšu augšanu.

Kā parādīts Attēlā 3.3, Bi_2Se_3 kristāli sāk augt kā izolētas nanoplāksnītes (līdzīgi kā Volmera-Vebera režīmā ¹²⁴) uz piltuvjveida poru sienīņām vai arī uz smailēm, kas ir uz AAO virsmas, kuras substrātiem ar sakārtotām porām ir par divām kārtām vairāk nekā uz stikla virsmas atrodamie paaugstinājumi un padziļinājumi ar augstuma starpību vismaz 3 nm. Saskaņā ar salu tipa kristāla augšanas modeli, Bi un Se atomi savā starpā saistās labāk nekā ar AAO virsmu, un piltuvju atvērumu virsotnes iespējams ir enerģētiski izdevīgi adsorbcijas punkti, no kuriem var sākties Bi_2Se_3 kristāla augšana. Izskatās, ka nanoplātņu c asis ir perpendikulāras poru atvērumiem jeb vietām no kurām tās aug. Līdzīgs process ir ticis novērots ZnO kristālu augšanā uz AAO virsmām ¹²⁵. Šādas kristāla nukleācijas rezultātā un Bi_2Se_3 kristālu anizotropitātes dēļ, nanoplātnes veido slāņainas struktūras, kas ir vertikālas vai leņķī pret AAO substrātu.



Attēls 3.3 Bi_2Se_3 nanokristālu augšanas sākums uz dažādiem AAO substrātiem: a) uz 15 nm lielām nesakārtotām porām; b) uz 24 nm lielām sakārtotām porām; c) uz 41 nm lielām sakārtotām porām.

Bi_2Se_3 nanovadi uz AAO substrāta aug no Bi_2Se_3 nanoplāksnēm tāpat kā tie aug uz stikla virsmas ⁵⁸. Visu apskatīto Bi_2Se_3 nanovadu augšana uz AAO virsmām ar sakārtotām porām sākās no nesakārtotiem nanoplātņu krājumiem vai neheksagonālām nanoplātnēm (Attēls 3.3, Attēls 3.4).



Attēls 3.4 SEM attēli ar AAO virsmām ar nanoplātnēm un no tām augošajiem nanovadiem.

3.1.2. Bi_2Se_3 nanovadu topogrāfijas raksturošana

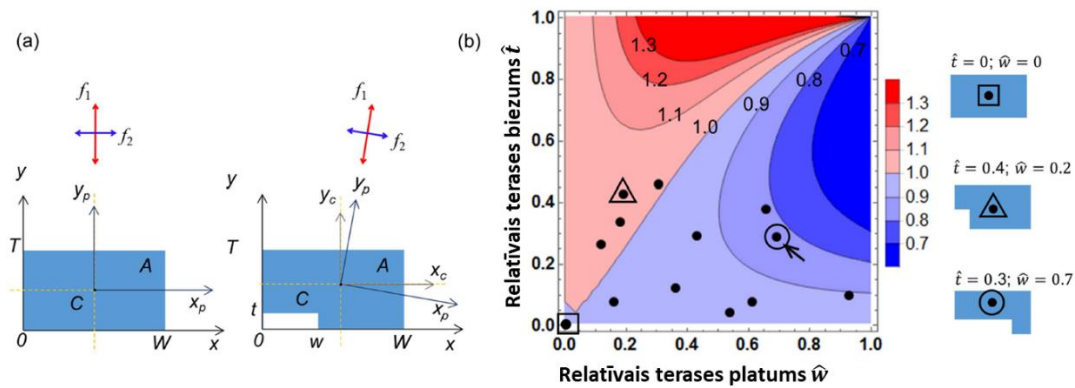
Šīs nodaļas rezultāti ir arī apkopoti publikācijā (4).

Lai katram pielietojumam izvēlētos atbilstošus nanovadus, ir nepieciešams raksturot to topogrāfiju. Piemēram, pielietojumiem NEM slēdžos ir svarīgi, vai nanovadiem ir atkāpes no taisnstūra šķērsriezuma formas, kas ir saistītas ar terašu veidošanos augšanas procesā (Attēls 1.1), kuras var ietekmēt nanovadu rezonanses svārstību virzienu ¹¹⁶. Šīs terases var atrast, lietojot AFM, bet tādā gadījumā nanovadi ir jānogulda uz gluda substrāta, kā rezultātā nanovadu no substrāta vairs nevar pacelt, turklāt ir 50% iespēja, ka terase ir uz tās nanovada puses, kas pieskaras substrātam, kā rezultātā nav detektējama ar AFM. Arī no SEM attēliem nav iespējams korekti detektēt un novērot terases, jo to neatļauj SEM izšķirtspēja.

Alternatīvi, terases var netieši atrast ar rezonanses metodi *in situ* SEM. Veicot nanovada formas izpēti, tika izveidots kontūrgrafiks, kurš parāda, kā nanovada k

$$k = \frac{\frac{f_1}{f_2}}{\frac{T}{W}} \quad (3.1)$$

mainās atkarībā no tā, kādi ir relatīvie terases izmēri $\hat{t} = t/T$ un $\hat{w} = w/W$, kur t un w – terases biezums un platums, T un W – nanovada biezums un platums un f_1 un f_2 – nanovada ar taisnstūra šķērsgrīzumu savstarpēji perpendikulārās rezonances frekvences (Attēls 3.5a). Melnie punkti attēlā parāda terašu relatīvās dimensijas tipiskiem nanovadiem, kas mērīti ar AFM. Vairumā gadījumu šīs terases radītu k vērtības, kas ir mazākas par 1 (Attēls 3.5b). Var secināt, ka nanovadus ar terasēm var atrast tieši no nanovadu rezonances mērījumiem, salīdzinot to rezonanšu attiecību ar to biezuma un platuma attiecībām.



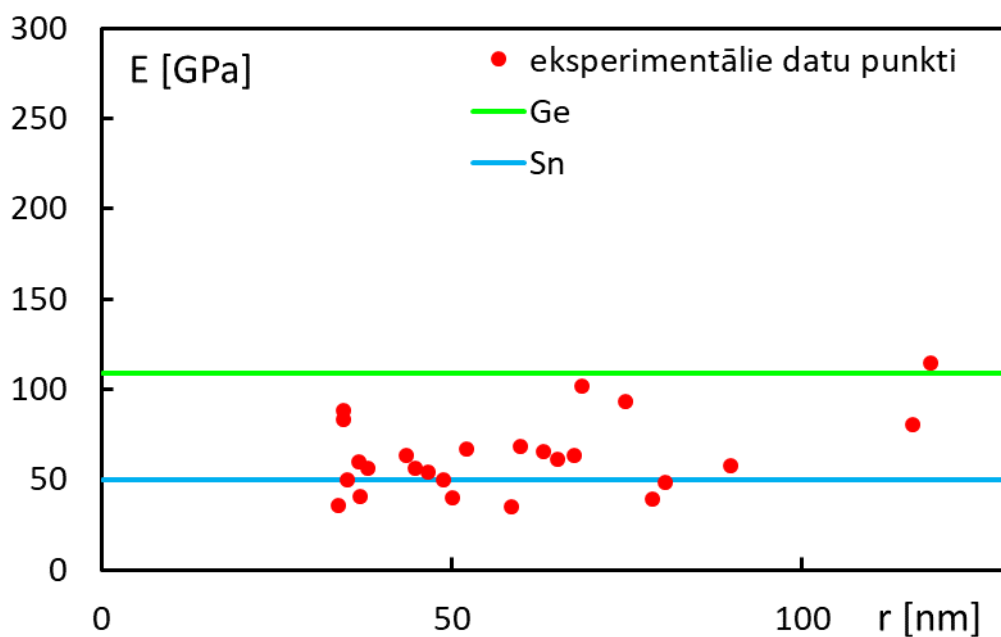
Attēls 3.5 (a) nanovada šķērsgrīzumu laukumi un rezonances vibrāciju virzieni. Rezonances vibrācijas pie frekvencēm f_1 un f_2 notiek principiālo asu virzienos (x_p, y_p) ap masas centru C . Nanovadam ar taisnstūra šķērsgrīzumu, platumu W , biezumu T un šķērsgrīzuma laukumu $A = TW$, principiālās asis x_p, y_p sakrīt ar referenes asīm xy . Nanovadam ar terasi un kopējo šķērsgrīzuma laukumu $A = TW - tw$, kur t un w ir terases biezums un platums, masas centrs C ir nobīdīts un principiālās asis x_p, y_p ir rotētas attiecībā pret referenes asīm xy . (b) koeficienta k atkarība no terases relatīvajiem izmēriem \hat{t} un \hat{w} . Izolīnijas un krāsas reprezentē dažādas k vērtības no 0.7 līdz 1.3. Ar AFM nomērītu nanovadu ar terasēm atrašanās vietas grafikā ir parādītas ar melniem punktiem. Nanovadu šķērsgrīzumi ir shematiski reprezentēti atsevišķiem nanovadiem (kvadrāts, trijstūris, aplis). Nanovads, kurš tika pētīts gan *in situ* SEM, gan ar AFM ir atzīmēts ar bultu.

3.1.3. $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadu fizikālās īpašības

Šīs nodaļas rezultāti ir arī apkopoti publikācijā (10).

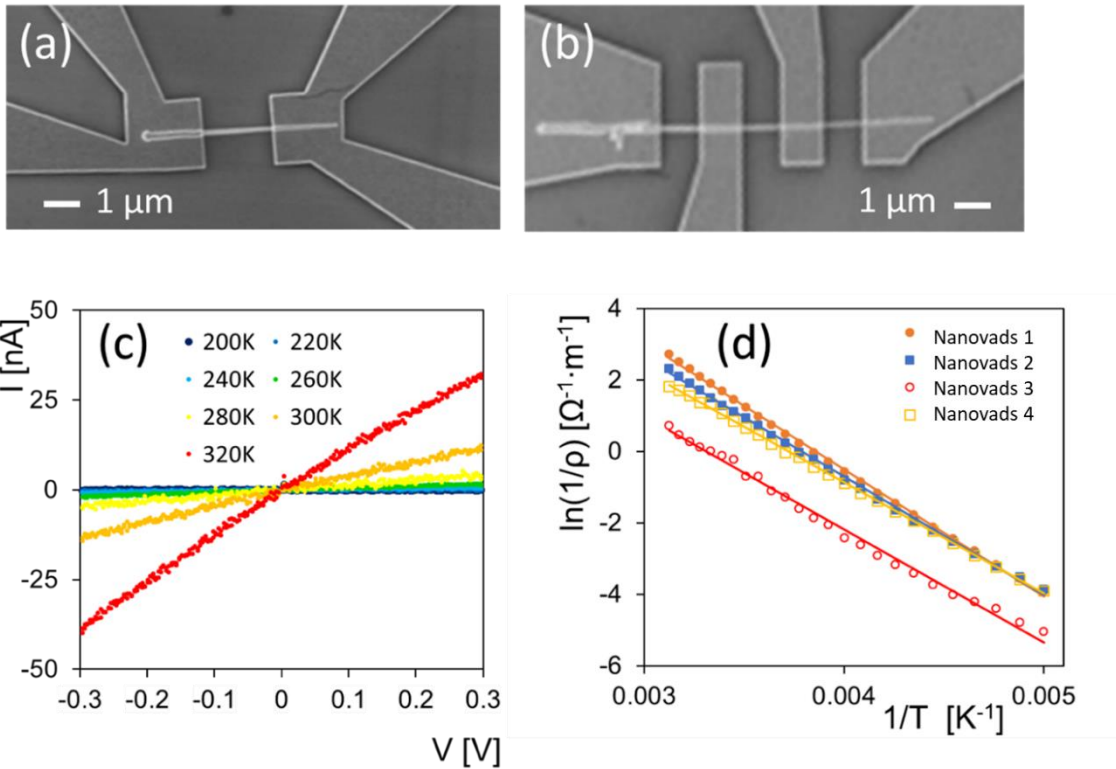
Lai noteiktu $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadu pielietojamību NEM slēdžos, tika veikti to Junga moduļa mērījumi. $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Junga modulis E_{GeSn} tika noteikts 25 nanovadiem ar rezonances metodi pēc vienādojuma 1.5. Kā redzams no Attēla 3.6, Junga modulim nav izteikta atkarība no rādiusa, turklāt var teikt, ka tas ir robežās starp makroskopiska

Sn un Ge Junga moduļiem. Vidējais $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadu Junga modulis ir 61 GPa ar standartnovirzi 24 GPa .



Attēls 3.6 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadu Junga moduļa atkarības no nanovada rādiusa grafiks. Zaļā un zilā līnija -attiecīgi makroskopisku Ge un Sn Junga moduļi.

Tika veikti elektriskie mērījumi 12 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadiem. Nanovadi tika mērīti dažādās temperatūrās gan 4-punktu, gan 2-punktu konfigurācijās (Attēls 3.7a,b). Voltampēru raksturlīknes (Attēls 3.7c) ir lineāras, kas liecina par labu pusvadītāja-metāla kontaktu bez nevadoša oksīda slāņa starp tiem.



Attēls 3.7 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadi un metāliski ar elektronu litogrāfiju veidoti elektrodi; (a) – 2-punktu konfigurācija, $r = 44 \text{ nm}$; (b) – 4-punktu konfigurācija $r = 39 \text{ nm}$. (c) voltampēru raksturlienes nanovadam ar $r = 44 \text{ nm}$ un dažādās temperatūrās (200-320 K). (d) nanovada vadāmības atkarības no temperatūras grafiks. Nanovads 1: $r = 49 \text{ nm}$; Nanovads 2: $r = 44 \text{ nm}$; Nanovads 3: $r = 37 \text{ nm}$; Nanovads 4: $r = 50 \text{ nm}$, Baltā mēroga josla SEM bildēs – $1 \mu\text{m}$.

Attēlā 3.7d ir parādīta $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadu vadāmību atkarība no temperatūras T to apgabālā 200-320 K. Nanovadu pašvadāmības apgabals tika lietots, lai novērtētu to zonu platumus E_g . Pašvadāmības apgabālā strāva I ir atkarīga no temperatūras T kā parādīts vienādojumā:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (3.2)$$

kur k – Bolcmana konstante.

No Attēla 3.7d ir redzams, ka Arheniusa grafiki ir lineāri visiem 4 nanovadiem, norādot, ka pašvadāmība ir novērojama visā temperatūru reģionā, bez novērojamas piemaisījumu termiskās jonizācijas ietekmes. Aizliegto zonu platumi $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadiem tika noteikti no vienādojuma 3.2 kā taisnes slīpuma koeficienti $\ln(1/\rho) = f(1/T)$ grafikam (Attēls 3.7d). 4 nanovadiem nomērītie aizliegto zonu platumi ir attiecīgi $E_{g1} = 0.62 \text{ eV}$, $E_{g2} = 0.61 \text{ eV}$, $E_{g3} = 0.55 \text{ eV}$ un $E_{g4} = 0.54 \text{ eV}$ (Tabula 3.3.), kas ir mazāki nekā joslas platumus makroskopiskam Ge $E_{g\text{Gebulk}} = 0.66 \text{ eV}$ ¹²⁶. Līdzīgi audzētiem $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadiem ar Sn sastāvu 8-9 atomārie (at.) % ar foto luminiscences palīdzību

tika noteikts, ka tie ir tiešās pārejas pusvadītāji ²⁴. Pieņemot, ka Ge_{1-x}Sn_x nanovadi ar Sn sastāvu 7.5-9 at %, kas tika pētīti šajā darbā, arī ir tiešās pārejas pusvadītāji, Sn sastāvu katrā atsevišķajā GeSn nanovadā var novērtēt lietojot vienādojumu, kas iegūts Γ pārejām ar miksēto atomu metodi ¹²⁷:

$$E_{g\Gamma} = 2.49x^2 - 3.76x + 0.88 \quad (3.3)$$

kur x ir Sn sastāvs Ge_{1-x}Sn_x nanovadā. Aprēķinātās vērtības (Tabula 3.3) ir robežās 7.1-9.7 %, kas labi atbilst iepriekš veiktajai EDX analīzei, kā arī saskan ar datiem par iepriekš ziņotajiem Ge_{1-x}Sn_x nanovadiem ar līdzīgu Sn sastāvu ^{24,128}.

Tabula 3.3 Vidējais rādiuss, joslas platums un Sn daudzums nomērītajiem nanovadiem.

	r [nm]	E_g [eV]	x - Sn sastāvs at. [%]
Nanovads 1	49	0.62	7.1%
Nanovads 2	44	0.61	7.7%
Nanovads 3	37	0.55	9.5%
Nanovads 4	55	0.54	9.7%

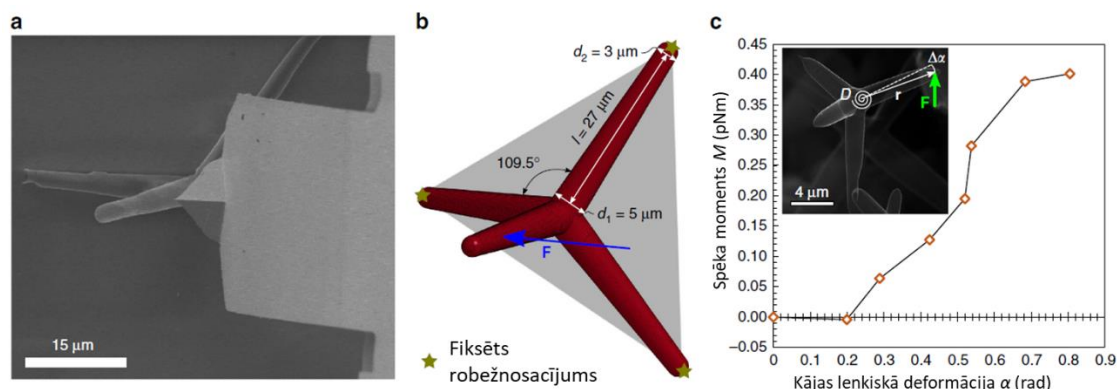
Īpatnējās pretestības, kuras tika nomērītas 12 nanovadiem istabas temperatūrā, bija robežās $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ līdz $13 \Omega \cdot m$. Lielo īpatnējo pretestību izkliedi var izskaidrot ar mainīgu Sn sastāvu nanovados, jo Sn pievienošana padara Ge_{1-x}Sn_x nanovados vadītspējīgākus ¹²⁹. Tāpat lielo pretestību izkliedi var sekmēt arī dažādie virsmas stāvokļi dažādiem nanovadiem kā arī dažādas vakances Ge_{1-x}Sn_x nanovados, ko var izraisīt nejauša Sn izkliede tajos ²⁴. Nomērītā Ge_{1-x}Sn_x nanovadu īpatnējā pretestība ir līdzīga Ge nanovadu, kas audzēti, kā nukleācijas centrus izmantojot Au nanodaļiņas, īpatnējai pretestībai ($0.001-0.1 \Omega \cdot m$ ¹¹⁸, $1.4 \times 10^{-4}-0.3 \Omega \cdot m$ ¹¹⁹), mazāka nekā nanovadiem, kas audzēti ar superkritiskā šķīduma metodi AAO porās un mērīti ar AFM ($140-3000 \Omega \cdot m$ ¹²⁰), un 10 no 12 nomērītajiem nanovadiem mazāka kā makroskopiskam Ge ($0.47 \Omega \cdot m$ ¹²⁶). Lai arī pie lielām Sn koncentrācijām (>18%) Ge_{1-x}Sn_x struktūru īpatnējā pretestība ir mazāka par trīs kārtām salīdzinot ar Ge nanovadiem, kas audzēti, kā nukleācijas centrus izmantojot Au nanodaļiņas ^{129,130},

mazās (7-9 at. %) Sn koncentrācijās tās ietekme uz nanovada īpatnējo pretestību ir daudz mazāk izteikta. Šādi $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadi ar lielāku vadāmību kā makroskopiskam Ge var būt potenciāli pielietojami NEM slēdžos, jo var nodrošināt lielākas strāvas pie tā paša darba sprieguma. Tajā pašā laikā $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadiem ir liela elastības robeža un tie saglabā Ge nanovadu augsto Junga moduli, kas ir svarīgi NEM slēdžiem.

3.1.4. Individuālu aerografīta tetrapodu mehāniskās īpašības

Šīs nodaļas rezultāti ir arī apkopoti publikācijā (6).

Individuāla aerografīta tetrapoda viena kāja ar garumu $l = 27 \mu\text{m}$ tika liekta *in-situ* SEM ar mīkstu AFM adatu (Olympus BL_RC-150VB, $k = 2.9\text{-}50 \text{ pN}\cdot\text{m}^{-1}$), kamēr pārējās trīs kājas bija stabili nostiprinātas uz substrāta (Attēls 3.8a,b).



Attēls 3.8 a) testētais aerografīta tetrapods, kurš tiek liekts ar AFM adatu. AFM adata tika virzīta no labās puses uz kreiso paralēli substrātam. Izlicās gan AFM adata, gan tetrapods – no adatas deformācijas tiek noteikts tetrapodam pieliktais spēks; b) eksperimenta shematiskais modelis; c) Eksperimentāli iegūtais spēka moments atkarībā no deformācijas leņķa (ieliknis pieliktais spēks un deformācijas leņķis attēlots shematiski).

Eksperimentā izmantotā tetrapoda kājas diametrs pie centrālās ass un kājas galā, kuras beigās ir pussfēra, bija attiecīgi $d_1 = 5 \mu\text{m}$ un $d_2 = 3 \mu\text{m}$. Kājas sienas biezums $t = 15.3 \text{ nm}$, kas atbilst 45 grafēna slāņiem tika novērtēts no augstas izšķirtspējas EFTEM attēliem. Eksperiments tika filmēts un no video tika noteikta tetrapoda un AFM adatas deformācija, kas ļāva noteikt spēku, kas darbojas uz tetrapodu. Tāpat no video tika noteikts arī spēka pielikšanas punkts, kā rezultātā tika iegūts aerografītam pieliktais spēka moments M (Attēls 3.8c):

$$M = |\vec{r}| |\vec{F}| \sin\theta \quad (3.4)$$

kur \vec{r} – attālums starp spēka pielikšanas punktu un rotācijas asi, \vec{F} – tetrapodam pieliktais ārējais spēks un θ – leņķis starp \vec{r} un \vec{F} vektoriem. Aerografīta kājas leņķiskā deformācija $\Delta\alpha$ var tikt izteikta kā:

$$\Delta\alpha = \frac{M}{D} \quad (3.5)$$

kur D – pagrieziņa stinguma koeficients. No iegūtajiem SEM attēliem varēja secināt, ka deformācija galvenokārt notiek aerografīta centrālajā savienojumā, kamēr pati aerografīta kāja ir salīdzinoši cieta.

Šajā centrālajā savienojuma vietā sākumā deformācija ir elastīga, bet, kad pieliktais spēka moments M sasniedz kritisko vērtību $M_{bh} \approx 0.35 \text{ pN}\cdot\text{m}$, tetrapoda centrālajā savienojumā parādās ļodze un sistēmas stingrums pakāpeniski samazinās (Attēls 3.8c).

Lai raksturotu šādu locīklu tetrapoda centrā, mēs piedāvājam nelineāru modeli, kas analogs tam, kas tiek izmantots, lai aprakstītu elastīgi-plastiski liektus stieņus. Abos gadījumos (ļodzē un tecē) pie liela ārējā spēka sistēmai ir ļoti mazs pagrieziņa stingums, kā rezultātā pie mazas ārējā spēka palielināšanās parādās liela lokālā deformācija un lokālais liekums χ tiecas uz bezgalību (liekuma rādiuss $\rho = 1/\chi \rightarrow 0$). Homogēnam un lineāram un elastīgam perfekti plastiskam izotropam materiālam, ir sākotnējs lineārais apgabals, kad $M < M_{bh}$. Tad, ja deformācijas vieta ir pietiekami bieza, sākas lokāla plastiska deformācija, kurā rodas neatgriezeniski deformēta plastiskā locīkla¹³¹. Toties, ja vieta, kur notiek deformācija, ir ļoti plāna, kā aerografīta cauruļu sienīņu gadījumā, elastīga ļodze var notikt bez teces vai lokāla lūzuma. Kad $M > M_{bh}$, sistēmu var aprakstīt ar šādu nelineāru modeli, kur plastiskās deformācijas raksturīgās robežvērtības ir aizstātas ar analogajām ļodzes robežvērtībām¹³¹:

$$\frac{M}{M_{bh}} = \frac{M_u}{M_{bh}} - \gamma \left(\frac{\alpha_{bh}}{\alpha} \right)^\delta \quad (3.6)$$

$$\gamma = \frac{M_u - M_{bh}}{M_{bh}}$$

$$\delta > 0$$

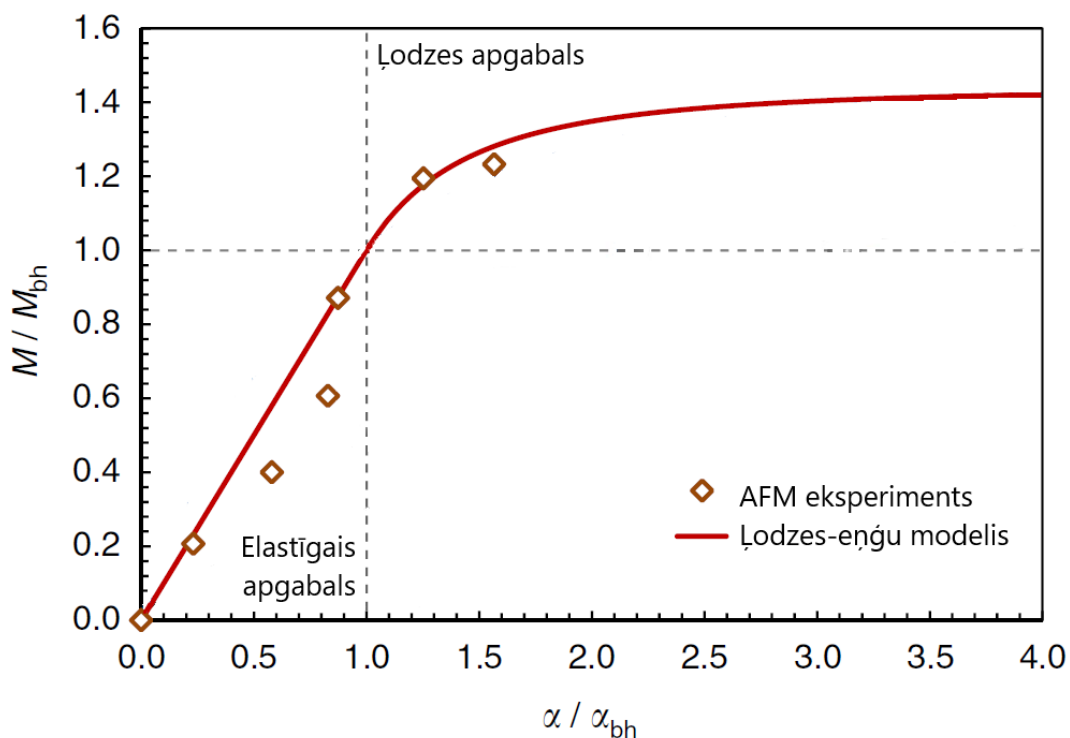
kur α_{bh} ir locīklas rotācija lodzes sākumā un M_u – asimptotiski noteikts lielākais spēka moments, kas var tikt pielikts locīklai. No vienādojumiem 3.5 un 3.6 seko, ka

$$D(\alpha) = \frac{dM}{d\alpha} = \delta \gamma M_{bh} \alpha_{bh}^\delta \alpha^{-(\delta+1)} \quad (3.7)$$

Kad $\alpha \rightarrow \infty$, tad $D(\alpha) = 0$ un kad $\alpha = \alpha_{bh}$, lai saglabātu funkcijas nepārtrauktību, jāizpildās $\delta \gamma = 1$. Ņemot vērā iepriekšminēto, tiek iegūts vienādojums 3.8, ar kuru var aprakstīt aerografīta deformāciju:

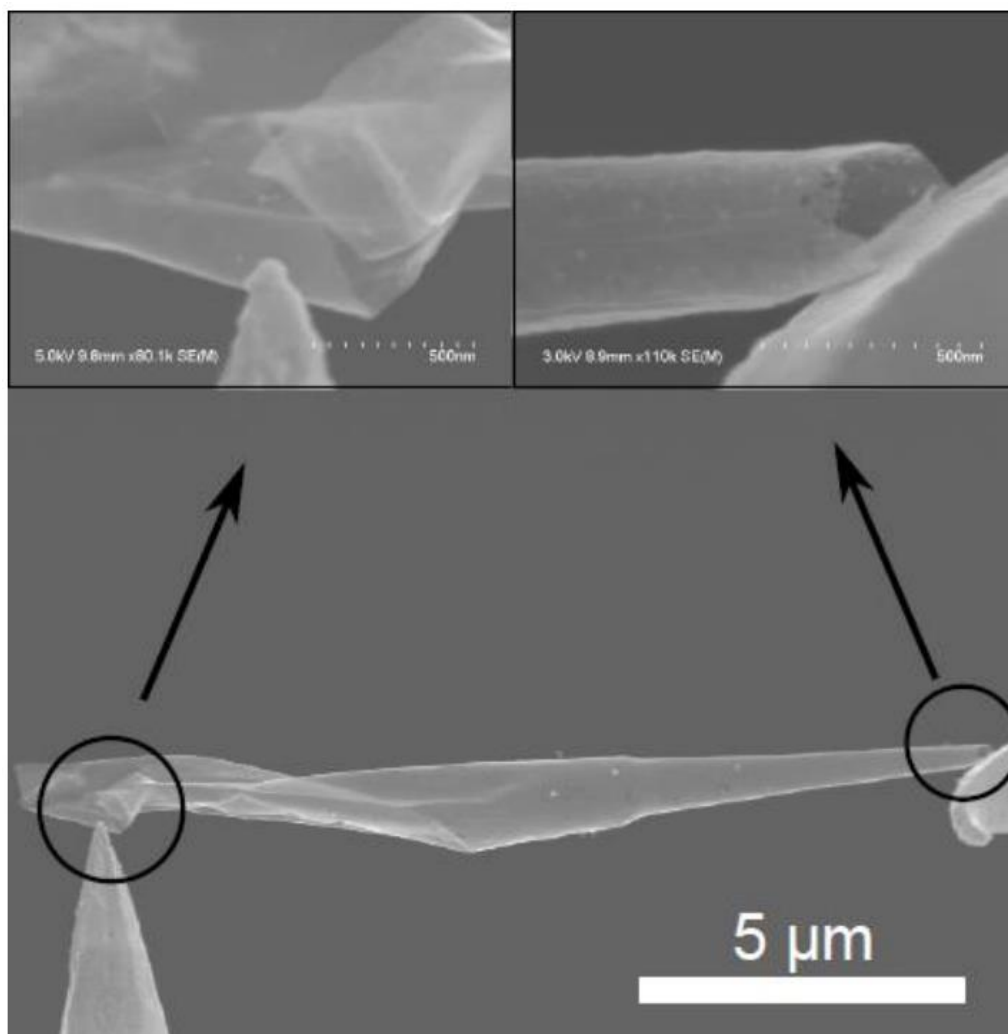
$$\frac{M}{M_{bh}} = (1 + \gamma) - \gamma \left(\frac{\alpha_{bh}}{\alpha} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (3.8)$$

Aproksimējot iegūtos datu punktus (Attēls 3.9) ar vienādojumu 3.8, tika iegūts $D = 0.85 \text{ pN}\cdot\text{m}\cdot\text{rad}^{-1}$ un $\gamma = 0.44$.



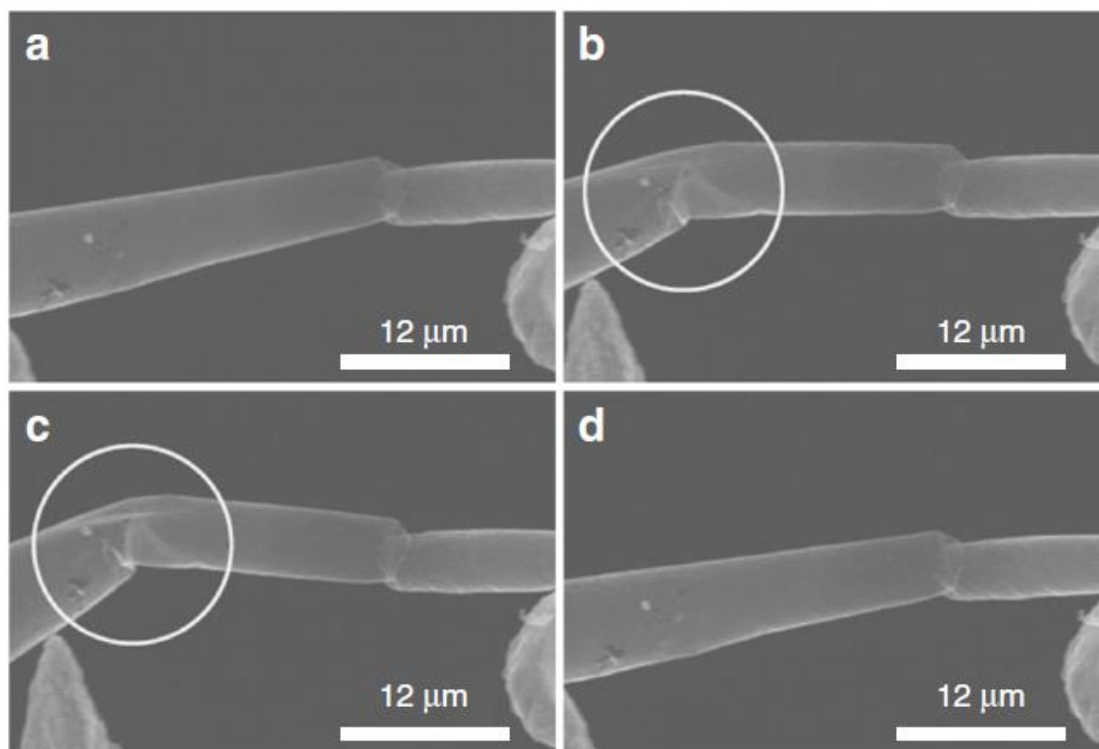
Attēls 3.9 Eksperimentālie rezultāti (rombi), kuri ir aproksimēti ar Ļodzes locīklas modeli (sarkanā līnija).

Lai noteiktu deformācijas īpašības un Ļodzi atsevišķai aerografīta kājai, individuāla aerografīta kāja tika novietota starp divām zelta adatām (Attēls 3.10). Šāda eksperimenta ģeometrija, kad AFM adata nav priekšā locīklai, kas parādās deformācijas rezultātā, ļauj veikt labāku locīklas veidošanās vizuālu izpēti. Eksperiments tika veikts, pakāpeniski tuvinot abas zelta adatas vienu otrai, tādējādi spiežot kopā aerografīta kāju. Šis eksperiments tika atkārtots vairākas reizes.



Attēls 3.10 Apakšā – SEM attēls ar individuālu un aerografīta kāju un savienota ar zelta adatām (kontakta vietas apvilkta un palielinātas (augšējie attēli)).

(Attēls 3.11) ir redzama SEM attēlu sekvenca aerografīta kāju nedeformētā stāvoklī (Attēls 3.11a), deformētā stāvoklī (Attēls 3.11b – locīklas veidošanās vieta apvilkta) un stipri deformētā stāvoklī, kurā kājas stinguma koeficients ir stipri samazināts ļodzes dēļ (Attēls 3.11c). Šie attēli parāda, ka ļodze var notikt arī tetrapoda kājā, ja tā centrālā savienojuma stinguma koeficients ir pietiekami augsts. Pēc ārējā spēka noņemšanas (zelta adatu attālināšanas), tetrapoda kāja elastīgi pieņēma tās sākotnējo formu (Attēls 3.11d). Šāda elastīga atgriešanās sākumstāvoklī pēc locīšanas ir demonstrēta daudzsienu oglekļa nanocaurulītēm ¹³², tiesa, salīdzinājumā ar šīm nanocaurulītēm, aerografīta kājas ir ar par trīs kārtām lielāku diametru. Iegūtais līdzīgais rezultāts oglekļa nanocaurulītēm parāda, ka aerografītam var pielietot to pašu ļodzīgās locīklas mehānismu, kas jau ir demonstrēts oglekļa nanocaurulītēm ^{133,134}.



Attēls 3.11 Aerografīta kājas atgriezeniska ļodze. a) kāja nedeformētā stāvoklī; b) kāja ir sākusi ļodzīties; c) kājā ir novērojama ļoti stingra ļodze, kas ievērojami samazina tās stinguma koeficientu; d) kāja atpakaļ sākuma stāvoklī bez novērojamas paliekošas strukturālas deformācijas.

No iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka aerografīta mehāniskās īpašības galvenokārt nosaka ļodzīgo locīklu rašanās tetrapodu centrālajā savienojumā vai tetrapodu kājās. Šī ļodze, kas deformācijas laikā ievērojami samazina aerografīta stingrumu, apgrūtina individuālu aerografīta tetrapodu izmantošanu NEM slēdžos, kur ir svarīgi, lai materiāla stinguma koeficients nemainās atkarībā no tā deformācijas.

Iegūtais analītiskais modelis, kas ir atkarīgs no trīs parametriem (kājas rotācijas ļodzes sākuma brīdī α_{bh} , locīklas pagrieziņa stinguma koeficienta D un locīklas ļodzes parametra γ), ir pamats, lai saprastu makroskopisku aerografītu tīklojumu mehāniskās īpašības. Šāda nelineāra tetrapoda stinguma koeficienta samazināšanās ļauj paredzēt, ka tetrapodu tīklojumam spiedes deformācijas laikā varētu tikt novērots līdzīgs efekts kurā tas sākumā kļūst mīkstāks, bet tad kļūst cietāks materiāla blīvuma palielināšanās dēļ. Eksperimentālie dati aerografīta tīklojumiem parāda, ka šis paredzējums ir patiess, jo to sprieguma-relatīvās deformācijas grafika otrais atvasinājums maina zīmi (mīkstināšanās, kurai seko cietināšanās) ²⁷.

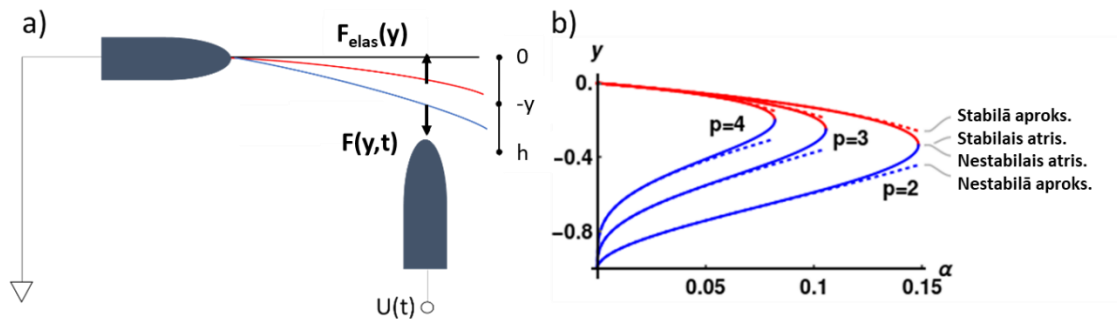
3.2. Nanovadu pielietojumi elektroniskās ierīcēs

3.2.1. Nanovadu pielietojumi NEMS

3.2.1.1. NEM slēdža optimizācija

Šīs nodaļas rezultāti ir arī apkopoti publikācijās (1), (7) un (8).

Kā minēts literatūras apskatā, viena no NEM slēdža lielākajām problēmām ir neatgriezeniskas kontakta modifikācijas, kuras rada ieslēgšanas momentā kontaktā notiekošie procesi. Lai samazinātu šos efektus, nepieciešams samazināt ieslēgšanās spriegumu, saglabājot to pašu attālumu starp elektrodu un nanovadu. Attāluma saglabāšana nodrošinātu, ka, nanovadam esot kontaktā, elastības spēks būs pietiekošs, lai to atrautu no kontakta pēc sprieguma noņemšanas. Divu terminālu slēdzis ir redzams Attēlā 3.12a. NEM slēdža aktīvā elementa (nanovada) pozīcija ir atkarīga no pievelkošā elektriskā spēka $F_{elec}(y,t)$ un tam pretēji vērsta elastības spēka $F_{elas}(y)$. Pievelkošais spēks var būt gan no laika neatkarīgs gan arī laikā mainīgs, kas, radot mehāniskas oscilācijas nanovadā, var pastiprināt nanovada nolieci pretējā elektroda virzienā.



Attēls 3.12 Elektrostatiski ierosināts NEM slēdzis. $U(t)$ – spriegums, kas pielikts starp elektrodu un aktīvo elementu, h – sākotnējā distance starp aktīvo elementu un elektrodu, $-y$ – aktīvā elementa deformācija. Melnā līnija – nanovada sākotnējā pozīcija, kad $U(t) = 0$. Kad ir pielikts $U(t)$, tad sarkanā līnija attēlo stabilo nanovada deformāciju un zilā līnija attēlo nestabilo nanovada deformāciju, no kuras nanovads ielec kontaktā vai arī atgriežas uz stabilo pozīciju. b) Stabile un nestabile atrisinājumi vienādojumam 3.10. Skaitliskais risinājums ir nepārtrauktā līnija un tuvinājums raustītā līnija. Katrai α vērtībai ir y vērtība, kas raksturo stabilo risinājumu (sarkanā līnija) un nestabilo risinājumu (zilā līnija) vienādojumam 3.10.

Svarīgi atzīmēt, ka spēks $F_{elec}(y,t)$ ir atkarīgs no laika ne tikai tieši, bet arī netieši caur nezināmu funkciju $g(y)$. Lai iegūtu precīzu modeli ārējam elektrostatiskajam spēkam, šo elektrostatisko problēmu (vienādojums 1.3) var atrisināt skaitliski. Šajā darbā mēs esam ieinteresēti tikai pirmajā svārstību modā, kas rada oscilācijas ar vislielāko amplitūdu, kas ļauj mums uzskatīt nanovadu kā harmonisku oscilatoru. Šādā gadījumā

var tikt lietots vienkāršs kvalitatīvs modelis, kura analītiskā izteiksme funkcijai $g(y)$ ir parādīta (3.9).

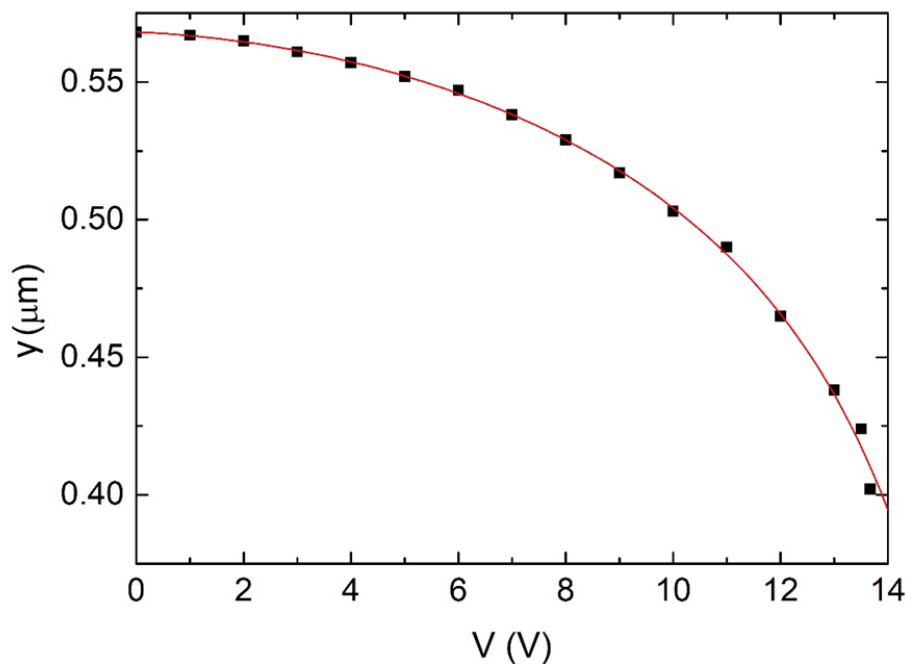
$$g(y) = \frac{-K}{(y+h)^p} \quad K > 0, p > 1 \quad (3.9)$$

Vienādojumā 3.9 tiek ieviests proporcionalitātes koeficients K , kāpinātājs p un distance h starp sākotnējā nedeformētā nanovada galu un pretējā elektroda virsmu. h tiek ņemts kā pozitīvs skaitlis un y kā negatīvs, kā rezultātā pievelkošais spēks pieaug, kad y tiecās uz $-h$. Vienkāršībai tālāk tiek lietota bezdimensionāla koordināta $z=y/h$. Sākotnēji tiek apskatīts statisks risinājums, kas ir gadījumā, kad ir tikai U_{DC} spriegums. Šādā gadījumā vienādojums 1.2 tiek reducēts uz 3.10:

$$z = \frac{-\alpha}{(z+1)^p}; \alpha = K \frac{U_{dc}^2}{(2\pi f_0)^2}; \alpha_0 = \frac{K}{(2\pi f_0)^2} \quad (3.10)$$

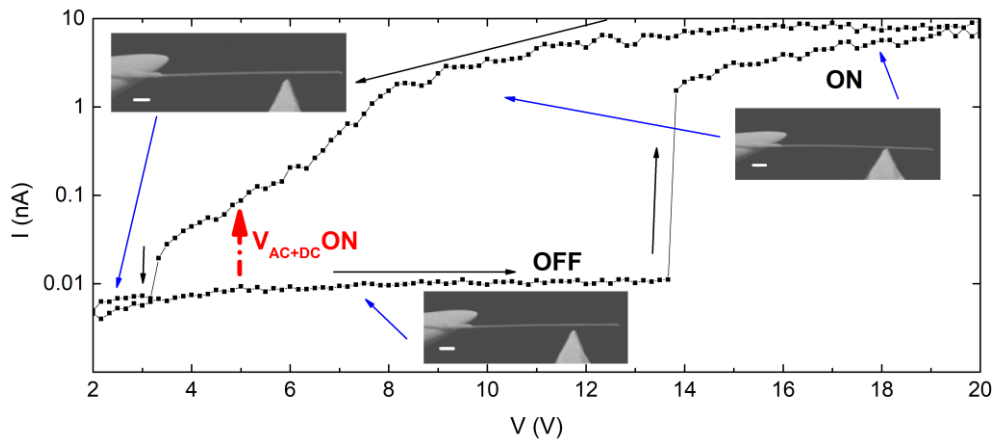
Šim vienādojumam tiek meklēts atrisinājumus intervālā $z=[0;-1]$. Gadījumā, kad $p=2$, kas atbilstu elektriskam laukam starp plakana kondensatora plāksnēm, apskatot kubiskā vienādojuma atrisinājumus, ir viegli redzēt, ka, ja $\alpha < 4/27 \approx 0.15$, vienādojumam ir divas saknes (Attēls 3.12b). Saknes, kas atbilst mazākai noliecei, ir stabilie līdzsvara punkti (Attēls 3.12a,b sarkanā līnija), bet saknes, kas atbilst lielākajai noliecei (Attēls 3.12a,b zilā līnija), ir nestabilie līdzsvara punkti. Šī situācija kvalitatīvi ir līdzīga visiem p , kas ir pozitīvi, kas atbilst visām reālajām eksperimentu ģeometrijām.

Lai iegūtās izteiksmes un to atrisinājumus, kurus var iegūt, izteiksmi 3.10 izvīzot rindā, varētu pielietot praktiski, vispirms katrai konkrētajai eksperimenta ģeometrijai ir jāatrod tās brīvie parametri α un p . Tas tika izdarīts, nomērot $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovada ($L_{\text{GeSn}} = 14.8 \mu\text{m}$, rādiuss $R_{\text{GeSn}} = 115 \text{ nm}$, $f_0 = 623 \text{ kHz}$, $Q = 550$ un Junga modulis $E = 106 \text{ GPa}$) nolieci atkarībā no pieliktā DC sprieguma (Attēls 3.13), un no eksperimentālajiem punktiem aprēķinot parametrus α_0 un p . Sākotnējais attālums h starp nanovadu un zelta adatu bija $h = 0.57 \mu\text{m}$. No Attēla 3.13 redzams, ka eksperimentālie punkti labi saskan ar teorētisko līkni, kas aprēķināta parametriem $\alpha_0 = \frac{K}{f_r^2} = (7.46 \pm 0.92) \cdot 10^{-4}$ un $p = 1.78 \pm 0.20$.



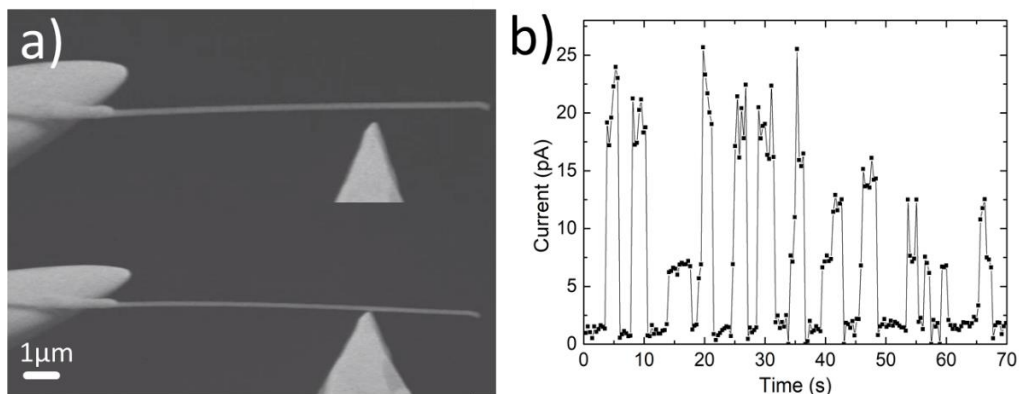
Attēls 3.13 $Ge_{1-x}Sn_x$ nanovada ar $L_{GeSn} = 14.8 \mu m$, $R_{GeSn} = 115 nm$, $f_0 = 623 kHz$, $Q = 550$ un $E = 106 GPa$ deformācija kā funkcija no pieliktā statiskā elektriskā lauka starp NEM slēdža elektrodiem. Datu punkti – eksperiments, sarkanā līnija – teorētiskie aprēķini. Pēc pēdējā datu punkta (13.7 V) notika slēdža ielekšana kontaktā pie 13.8 V.

Tikai ar DC spriegumu aktivēts NEM slēdzis, kurš darbojas iepriekšminētajā konfigurācijā, ir redzams Attēlā 3.14. Tā ieslēgšanās spriegums ir 13.8 V un atslēgšanās spriegums ir 3.3 V. Šim slēdzim ir novērojama strāvas histerēze, kad spriegums palielinās un samazinās starp 13.8 V un 20 V, kas ir nevēlami reālam NEM slēdzim. Nanovads tika ciklēts līdz 20 V spriegumam, jo, lai NEM slēdzis būtu stabilāks, tam ir jādarbojas pie lielāka sprieguma nekā tā minimālais ieslēgšanās spriegums. Palielinātās strāvas vērtības ciklēšanas apgabalā, kur spriegums tiek samazināts, var liecināt par to, ka slēdža elementi (nanovads, kontakts) var būt mainījušies tā darbības laikā.



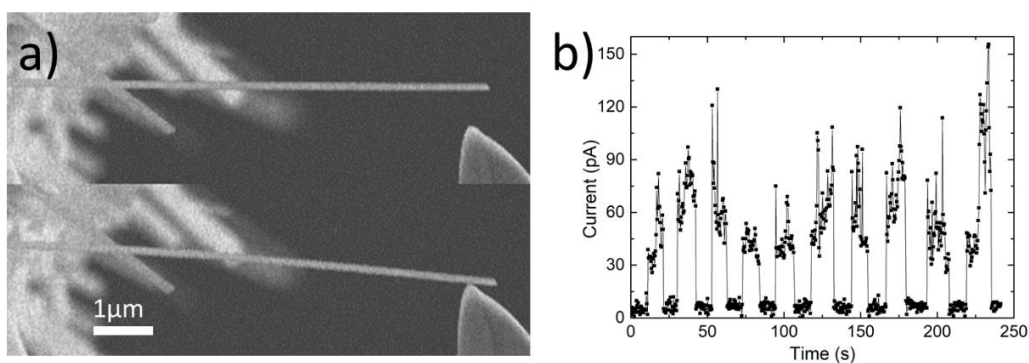
Attēls 3.14 Tikai ar DC spriegumu darbināta slēdža Voltampmēru raksturlīkne $Ge_{1-x}Sn_x$ nanovadam ar $L_{GeSn} = 14.8 \mu m$, $R_{GeSn} = 115 nm$, $f_0 = 623 kHz$, $Q = 550$ un $E = 106 GPa$. Melnās bultas parāda sprieguma ciklēšanas virzienu. Zilās līnijas parāda NEM slēdzi ON un OFF stāvokļos ciklēšanas laikā. Sarkanā līnija parāda ieslēgšanās spriegumu, kad slēdzis tiek darbināts ar kombinētu AC-DC elektrisko lauku. Baltās mēroga joslas SEM bildēs – $1 \mu m$.

Lai samazinātu ieslēgšanās spriegumu, šajā pašā ģeometrijā tika realizēts NEM slēdzis, kurš tika aktivēts ar kombinētu AC+DC elektrisko lauku. Teorētiski tika paredzēts, ka pie elektriskā lauka frekvences $f_U = 610.8 kHz$ un $U_{dc} = 5 V$, nanovads ieieks kontaktā, ja AC spriegums būs $U_{ACjumpT} = 0.15 V$. Eksperimentālajai slēdža demonstrēšanai tika izmantotas teorētiski aprēķinātās f_u un U_{dc} vērtības, bet, lai nodrošinātu stabilāku slēdža ieslēgšanos, AC sprieguma vērtība tika izvēlēta $U_{AC} = 0.45 V$. Iegūtā slēdža strāvas atkarības no laika grafiks, kad spriegums tiek pielikts un noņemts, ir redzams Attēlā 3.15. Atšķirīgās strāvas vērtības katrā ieslēgšanās reizē var būt saistītas ar elektroda konisko formu un to, ka $Ge_{1-x}Sn_x$ nanovads katru reizi pieslēdzas elektrodam mazliet citādi, tādējādi mainot kontakta laukumu un pretestību.



Attēls 3.15 a) SEM attēli ar $Ge_{1-x}Sn_x$ nanovadu kā aktīvo elementu slēdži; b) $I(t)$ raksturlīkne kombinēta AC+DC lauka darbinātam NEM slēdzim. Dažādās strāvas vērtības ON stāvokļos var tikt izskaidrotas ar dažādajiem kontakta laukumiem katrā ieslēgšanās reizē.

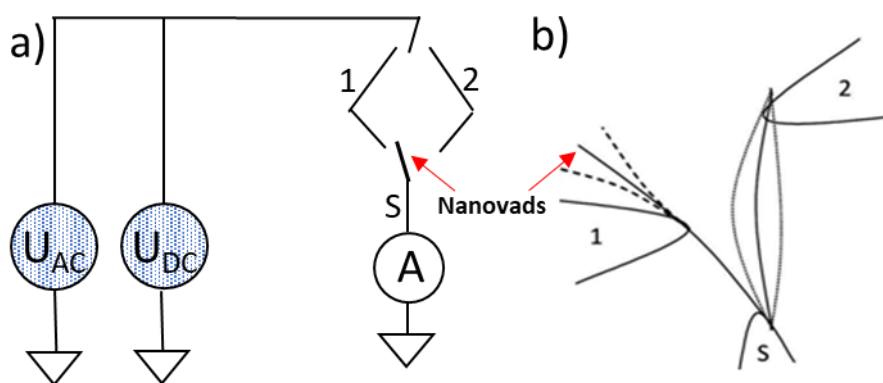
Lai parādītu metodes pielietojamību dažādām aktīvā elementa ģeometrijām, tika izmantoti Bi_2Se_3 nanovadi ar taisnstūrveida šķērsriezumu. Slēdža ieslēgšanās un izslēgšanās tika panākta pie $U_{dc} = 2.8 V$ un $U_{ac} = 0.8 V$ (Attēls 3.16). Mēģinājums salīdzinājumam izveidot tikai ar U_{dc} aktivētu slēdzi pie šīs ģeometrijas Bi_2Se_3 nanovadam bija neveiksmīgs, jo nanovads, lecot kontaktā pie $U_{dc} = 8.3 V$, degradējās un nodega. Šis novērojums apliecina, ka kombinēta AC+DC sprieguma pieeja ir perspektīva NEM slēdzim ar aktīviem elementiem, kas veidoti no materiāliem, kas nevar izturēt augstus ieslēgšanās spriegumus.



Attēls 3.16 a) SEM attēli ar Bi_2Se_3 nanovadu kā aktīvo elementu slēdži; b) $I(t)$ raksturlīkne kombinēta AC+DC lauka darbinātam NEM slēdzim. Dažādās strāvas vērtības ON stāvokļos var tikt izskaidrotas ar dažādajiem kontakta laukumiem katrā ieslēgšanās reizē.

Iepriekš tika parādīts, ka AC lauka izmantošana ļauj vairākkārt samazināt NEM slēdža ieslēgšanās spriegumu. Tālāk ir pētīta efektīvāka adhēzijas pārvarēšana un NEM slēdža atslēgšana no kontakta, kas ir realizēta ar mainīga elektriskā lauka palīdzību.

Attēlā 3.17 ir shematiski parādīts kā papildus AC komponente var tikt lietota, lai samazinātu statisko lauku, kas nepieciešams nanovadu pārslēgšanai. Slēgums ir ekvivalents tam, kas ir parādīts Attēlā 3.12, bet ar atšķirību, ka nanovads var pārlekt starp diviem elektrodiem – divu terminālu slēdzis (elektrodi 1 un 2, Attēls 3.17). Šādā konfigurācijā ir tehniski sarežģīti izveidot slēdzi, jo ir grūti panākt tādu elastīgo spēku, lai nanovadu atrautu no kontakta, kad ir noņemts spriegums. Kad nanovads ir kontaktā, elektriskā sprieguma AC daļa pievada nanovadam papildus enerģiju, ierosinot tajā mehānisko rezonansi (Attēls 3.17b) pie frekvences, kas ir atkarīga no nanovada materiāla un slēdža ģeometrijas (vienādojumi 1.3 un 1.5). Papildus kinētiskā enerģija palīdz nanovadam pārvarēt kontakta potenciāla barjeru pie elektrostatisķā lauka vērtības, pie kuras atslēgšanās tikai ar DC lauku nebūtu iespējama.

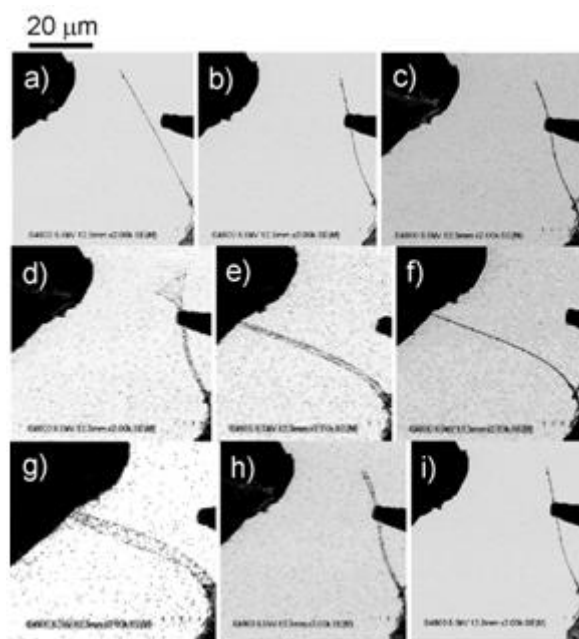


Attēls 3.17 a) Slēguma shēma eksperimentam, lai samazinātu nanovada darba spriegumu. DC un AC elektriskie lauki var tikt pielikti starp nanovadu un elektrodiem 1 un 2.; b) Nanovada oscilāciju modas starp elektrodiem 1, 2 un S.

Atkārtotai nanovada pārslēgšanai vienam no elektrodiem ir jābūt novietotam tuvu nanovada viduspunktam, kamēr otram tuvu tā galam (Attēls 3.17). Šādā konfigurācijā rezonanses frekvences pārslēdzoties no viena elektroda uz otru ir līdzīgas vai ideālā gadījumā vienādas.

Lai atrautu nanovadu no elektroda 1 (Attēls 3.17), AC lauks ir jāpieliek kopā ar DC lauku starp elektrodiem 2 un S. Nanovada brīvo galu var ierosināt, kad elektriskā lauka

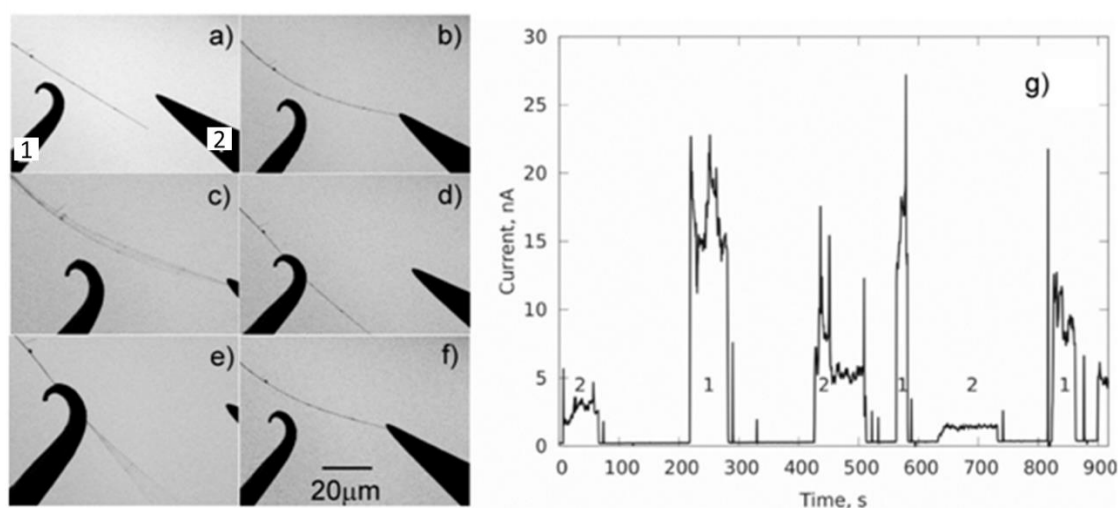
frekvence sakrīt ar tā rezonanses frekvenci. Šī ierosināšana pievada nanovadam papildus mehānisko enerģiju, kas ļauj to atraut no kontakta ar mazākiem DC spriegumiem. Lai atrautu nanovadu no elektroda 2, AC lauks un DC lauks ir jāpieliek starp elektrodu 1 un S, tādējādi ierosinot abos galos nostiprināta nanovada rezonansi, lai nodrošinātu nanovada atslēgšanos (raustītās līnijas).



Attēls 3.18 a) līdz i) SEM attēli, kas soli pa solim parāda NEM slēdža ar trīs termināliem darbību, kad tas tiek kontrolēts ar kombinētu AC+DC elektrisko lauku.

Attēlā 3.18 ir parādīta SEM attēlu sekvenca, kurā attēlots 3 terminālu NEM slēdzis bez aizvara elektroda, kurš tiek kontrolēts ar AC-DC elektrisko lauku. Nanovada garums bija $l = 40 \mu\text{m}$ un rādiuss $r = 60 \text{ nm}$. Attālums starp abiem termināliem bija $17 \mu\text{m}$. Ge nanovads sākumā ir neitrālā pozīcijā starp diviem termināliem (Attēls 3.18a). Tad pakāpeniski tiek palielināts DC elektriskais lauks starp elektrodu 2 un nanovadu (elektrodu S). Kad DC spriegums sasniedz 7 V , nanovads ielec kontaktā ar elektrodu 2 (Attēls 3.18b) netālu no nanovada viduspunkta. Pēc tam elektrods 2 un nanovads tiek iezemēti, un 15 V DC lauks tiek pielikts starp 1. elektrodu un nanovadu, kā rezultātā nanovads mazliet izliecas elektroda 1 virzienā (Attēls 3.18c). Šajā brīdī AC lauks ar amplitūdu 4 V ir pielikts klāt jau esošajam 15 V DC elektriskajam laukam un, izvēršot lauka frekvenci, tiek atrasta nanovada rezonanses frekvence šajā konfigurācijā. Attēlā parādītajā konfigurācijā nanovada rezonanses frekvence bija 235 kHz (Attēls 3.17b un

Attēls 3.18d). Kad AC lauka amplitūda tika palielināta līdz 6 V, nanovads pārslēdzās no elektroda 2 uz elektrodu 1 (Attēls 3.18e). Lai nanovadu pārslēgtu atpakaļ, nanovads kontaktā ar elektrodu 1 atkal tiek iezemēts, un 15 V DC lauks ir pielikts elektrodam 2. Tā rezultātā tiek novērota neliela nanovada izliekšanās elektroda 2 virzienā (Attēls 3.18f). Šajā brīdī tiek pielikts 12 V liels AC spriegums. Šajā konfigurācijā abos galos nostiprināta Ge nanovada rezonanses frekvence tika novērota pie 273 kHz (Attēls 3.17b, Attēls 3.18g). Kad AC lauka amplitūda tika palielināta līdz 14 V, nanovads pārslēdzās uz elektrodu 2 (Attēls 3.18h). Pēc tam šis cikls tika atkārtots (Attēls 3.18i). Lai uzsvērtu slēdža, kurā tiek lietots AC lauks, efektivitāti, distance starp termināliem tika izvēlēta tāda, pie kuras nanovads pārslēgtos tikai ar DC lauku, ja tā spriegums būtu vismaz 380 V, kas ir par kārtu lielāka nekā AC-DC lauka gadījumā un ir pilnīgi nepiemērota praktiskiem pielietojumiem.



Attēls 3.19 Ar AC un DC lauku kontrolēta NEM slēdža darbība. DC spriegums bija 20 V visa eksperimenta laikā. a) nanovads sākuma pozīcijā starp abiem elektrodiem; b) nanovads kontaktā ar elektrodu 2; c) abos galos nostiprināts nanovads rezonē AC lauka ietekmē. AC lauka amplitūda ir 2.75 V; d) nanovads pārslēdzas uz elektrodu 1, kad AC lauka amplitūda ir 12.5 V; e) nanovada brīvais gals rezonē AC lauka ietekmē. AC lauka amplitūda ir 1 V; f) nanovads pārslēdzas uz elektrodu 2, kad AC lauka amplitūda ir 10 V; g) sistēmas strāvas atkarības no laika grafiks. Strāvas lēcieni ir apzīmēti ar skaitļiem, kas atbilst attiecīgajiem elektrodiem attēlos (a-f).

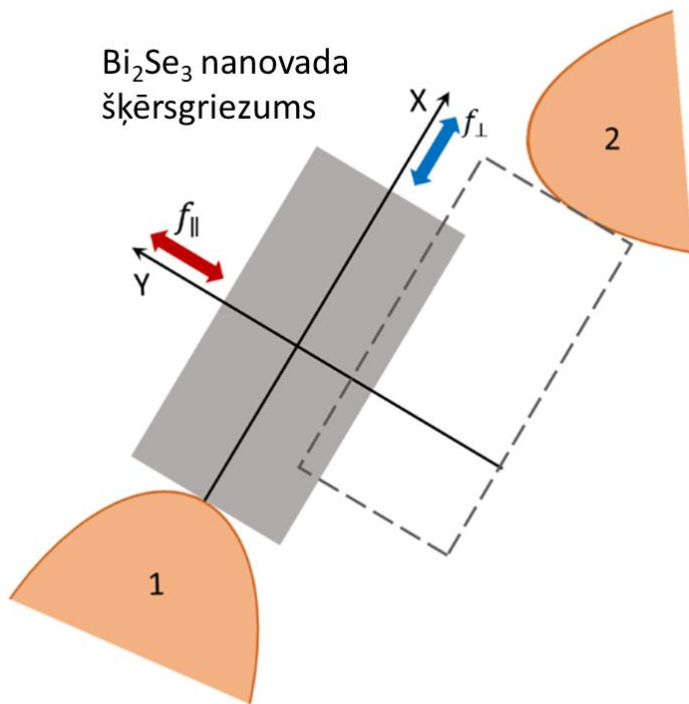
Šāda slēdža uzticamības pārbaude ir parādīta Attēlā 3.19. Šajā piemērā NEM slēdzis strādā pie konstanta DC sprieguma 20 V un AC sprieguma amplitūdas 10-12 V. Nanovada garums bija 110 μm un rādiuss 50 nm. Šajā eksperimentā rezonanses frekvence variēja starp 87 un 91 kHz abos galos nostiprinātam nanovadam (Attēls 3.19b,c) un starp 58-61 kHz brīvajai nanovada daļai (Attēls 3.19d,e). Rezonanses frekvences bija atkarīgas no kontakta parametriem, kas varēja atšķirties katrā reizē,

kad kontakta nanovads pārslēdzās, jo tā ģeometrija varēja pamainīties. Neskatoties uz to, praktiskos pielietojumos to var atrisināt lietojot daudz kompaktākus un stabilākus dizainus, elektrodus izveidojot ar litogrāfijas palīdzību.

Strāvas lēcieni līdz 20 nA tika reģistrēti katru reizi, kad nanovads izveidoja kontaktu ar vienu no termināliem. Kontakts ar elektrodu 1 notika apmēram nanovada vidū, kamēr kontakts ar elektrodu 2 notika tuvu nanovada galam. Kad nanovads bija kontaktā ar elektrodu 1, nanovada garums un elektriskā pretestība bija apmēram 2 reizes mazāka nekā gadījumā, kad nanovads bija kontaktā ar elektrodu 2. Tāpēc lielākas strāvas tika reģistrētas plūstam caur elektrodu 1 (Attēls 3.19g).

Nanovada pārslēgšanās ātrumu var novērtēt un aprēķināt, lietojot oscilatora modeli ar zudumiem un uzspiestām svārstībām. Šādā gadījumā raksturīgais laiks (τ) ir apgriezti proporcionāls rezonanses platumam ($\Delta\omega$). Tipiskais kvalitātes faktors $Q = \omega_0/\Delta\omega$ Ge nanovadiem, kas tika lietoti eksperimentos bija $Q = (100-400)$, kur $\omega_0 = 2\pi f_0$ ir rezonanses frekvence. Tādējādi 100 kHz oscilatoram ar amplitūdu, kas par 10-20 % pārsniedz atrašanās limitu, pārslēgšanās laiks būtu mazliet mazāks par 1 ms. Pēc šī modeļa pārslēgšanās laiks varētu tikt uzlabots, lietojot lielākas uzspiesto svārstību amplitūdas. Tiesa, daudz lielāks ieguvums būtu, lietojot īsākus nanovadus ar augstāku rezonanses frekvenci, tajā pašā laikā saglabājot salīdzinoši zemas Q vērtības.

NEMS atslēgšanās tika pētīta arī Bi_2Se_3 nanolentām, kurām ir taisnstūra šķērsriezums. Tā kā taisnstūra nanolentu var iesvārstīt divos perpendikulāros virzienos, tika parādīts, ka atraut nanolentu no parauga var vienlīdz efektīvi, izmantojot jebkuru no divām perpendikulārajām frekvencēm. Tika arī izpētīti slēdža parametri kontaktā un analizēta slēdža iespējamā darbība šādā konfigurācijā. Slēguma shēma parādīta Attēlā 3.17 ar vienīgo izmaiņu, ka aktīvais elements ir Bi_2Se_3 nanovads ar taisnstūra šķērsriezumu (Attēls 3.20).

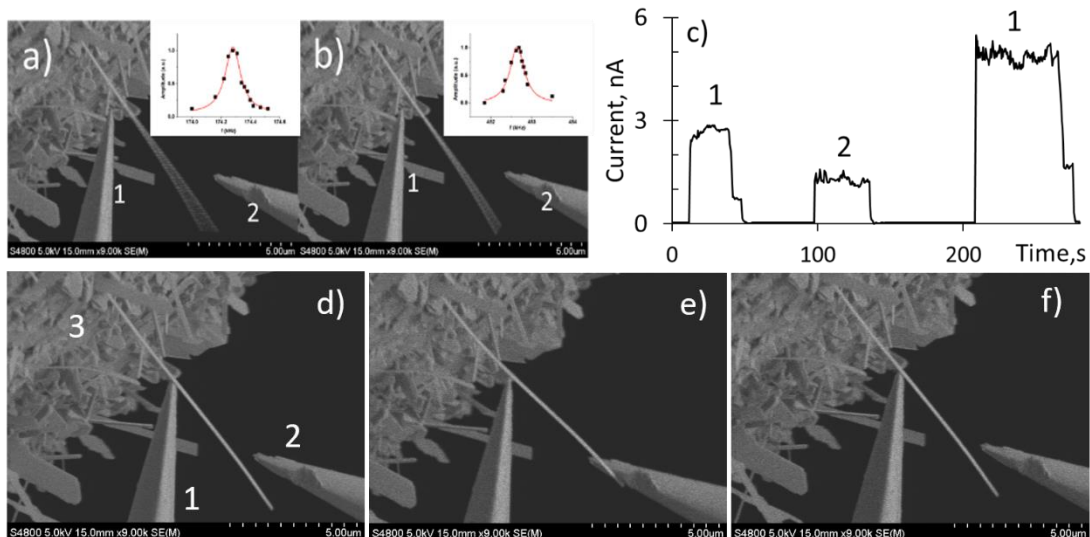


Attēls 3.20 Kontakta elektrodu atrašanās un orientācijas shēma relatīvi pret Bi_2Se_3 nanovada šķērsriezuma laukumu.

NEM slēdža īstenošanai tika izvēlēts $15 \mu\text{m}$ garš Bi_2Se_3 nanovads (Attēls 3.21). Nanovada biezums $T = 100 \text{ nm}$ un platums $W = 260 \text{ nm}$ tika noteikts, lietojot vienādojumu 1.5 un eksperimentāli noteiktās nanolentes fundamentālās rezonanses frekvences $f_{\parallel} = 175 \text{ kHz}$ un $f_{\perp} = 453 \text{ kHz}$ attiecīgajos virzienos:

$$f_{\parallel} = \frac{\beta^2}{4\pi L^2} \sqrt{\frac{ET^2}{3\rho}}; f_{\perp} = \frac{\beta^2}{4\pi L^2} \sqrt{\frac{EW^2}{3\rho}} \quad (3.11)$$

Tā kā taisnstūrveida šķērsriezuma nanovada kontakta laukums ar elektrodu ir atkarīgs no tā, ar kuru vada malu nanovads pieskaras elektrodam, tad sākotnēji nanovada šaurākā mala tika novietota kontaktā ar elektrodu 1 (Attēls 3.20, Attēls 3.21d). Elektrods 2 tika novietots tā, lai nanovada platākā mala būtu novietota apmēram 45° leņķī attiecībā pret to (Attēls 3.20). Šādā novietojumā, oscilāciju virzieni nekrusto elektrodu 2, kas ļauj novērst īssavienojumu starp abiem elektrodēm, kad nanovads oscilē.



Attēls 3.21. a), b) Bi_2Se_3 nanovads, kas rezonē divos perpendikulāros virzienos (ielikņi – rezonances amplitūda atkarībā no frekvences), c) slēdža strāvas atkarības no laika grafiks, d)-f) nanovads nanovads pārslēdzas starp no elektroda 1 uz 2 un atpakaļ uz 1.

Izmantojot vienādojumu 1.7 ⁷¹, tika aptuveni novērtēts, ka adhēzijas spēks $F_{adh} = 45$ nN. Nanovada gala deformācija tika rēķināta no tās izraisītā elastības spēka, kas ir salīdzināms ar adhēzijas spēku kontaktā. Pieņemot, ka nanovads nerotē aksiāli kamēr pārslēdzas no elektroda 1 un elektrodu 2, tika atrasts, ka nanovada elastības spēks, kad distance starp elektrodiem ir $2 \mu\text{m}$, sasniedz 45 nN. Rezonances asistēta atvienošana no elektroda 1 tika pētīta abām perpendikulārajām pirmajām fundamentālajām rezonances frekvences modām saīsinātajam nanovadam: $f_{\parallel S} = 316$ kHz un $f_{\perp S} = 828$ kHz (novērotas pie $U_{ac} = 0.4$ V un $U_{dc} = 3$ V). Šo frekvenču izmantošana ļāva atslēgt nanovadu no elektroda 1 pie attiecīgi $U_{ac} = 0.4$ V + $U_{dc} = 5$ V un $U_{ac} = 0.4$ V + $U_{dc} = 5-6$ V, lietojot frekvences $f_{\parallel S}$ un $f_{\perp S}$. Šis novērojums norāda uz to, ka nanovada atrašanās abas vibrāciju plaknes ir vienlīdz efektīvas.

3.2.1.2. NEM slēdža kontakta īpašības

Šīs nodaļas rezultāti ir arī apkopoti publikācijās (2) un (7).

Lai pētītu NEM slēdža aktīvo kontaktu, kura stabilitāte laikā ir vitāli svarīga veiksmīga NEM slēdža izveidei, tika izvēlēts kontakta variants ar divām materiālu robežvirsmām – pusvadītāja nanovads ar nevadošu slāņainu oksīdu kontaktā ar metālisku elektrodu

(germānijs-germānija oksīds-zelts). Ge nanovadi pētījumam tika izvēlēti to labo mehānisko īpašību un nevadošā oksīda slāņa dēļ.

Kā aprakstīts nodaļā 1.2, no mehāniskā modeļa skatupunkta, NEM slēdzi kontaktā (Attēls 3.22) var modelēt kā abos galos nostiprinātu rezonatoru ar rezonanses frekvenci f_0 (vienādojumi 1.2, 1.4, 1.5).

Veiktajā eksperimentā nanovada viens gals (Attēls 3.22e, elektrods 3) var tikt aprakstīts ar "fiksētu" robežnosacījumu:

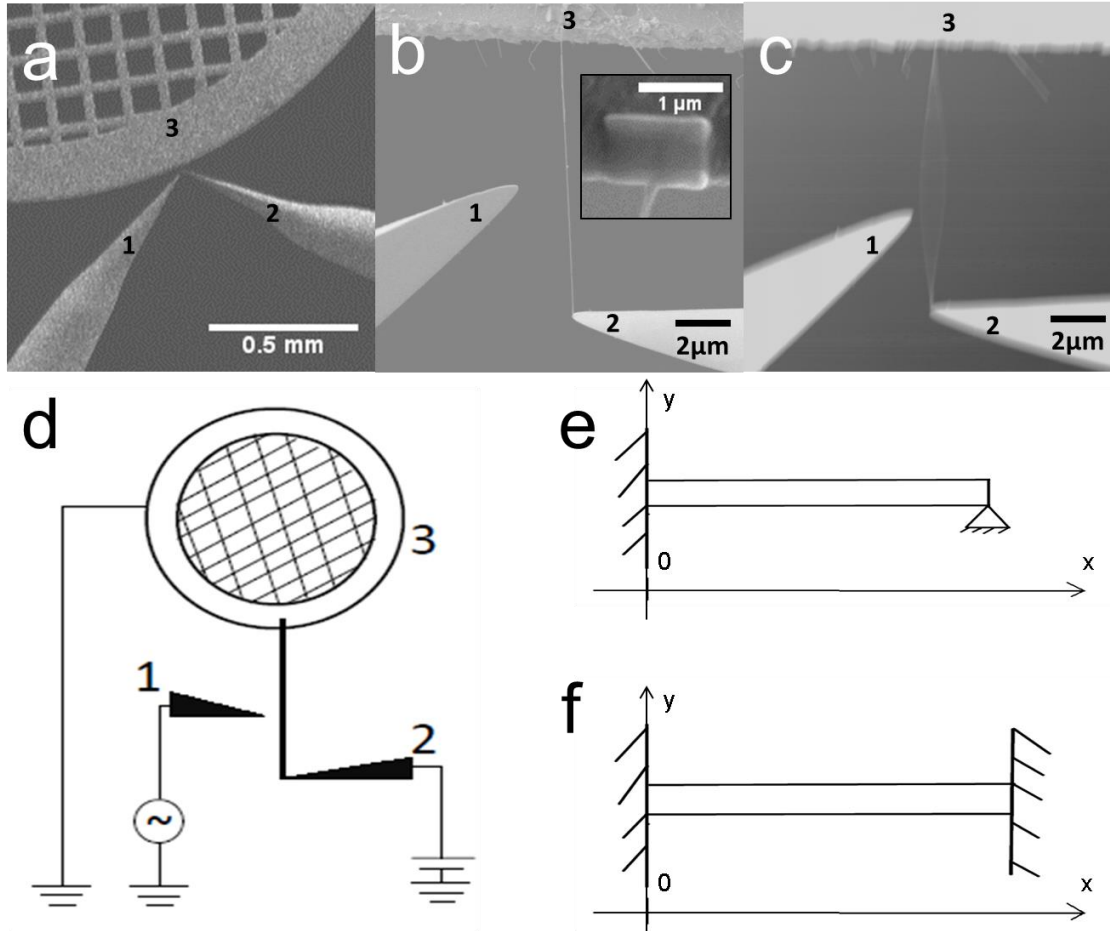
$$y(x)|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{dy(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad (3.12)$$

kur $y(x)$ – konkrētās vietas pārvietojums, x – koordināta uz nanovada ass, sākot no fiksētā nanovada gala. Sākotnēji nanovada otrs gals tika ielikts kontaktā ar elektrodu mehāniski, izmantojot nanomanipulatoru un nepieliekot elektrisko spriegumu. Šāds kontakts var aptuveni tikt aprakstīts kā "*pinned*" robežnosacījums:

$$y(x)|_{x=L} = 0, \quad \left. \frac{d^2y(x)}{d^2x} \right|_{x=L} = 0 \quad (3.13)$$

Pirms eksperimenta tika sagaidīts, ka kontakts ar elektrodu varētu kļūt mehāniski stiprāks pēc tam, kad caur to būs plūdusi strāva, tādējādi izmainot nanovada robežnosacījumu virzienā no "*pinned*" uz fiksētu ("*fixed*"), t.i. ¹³⁵

$$y(x)|_{x=L} = 0, \left. \frac{dy(x)}{dx} \right|_{x=L} = 0 \quad (3.14)$$



Attēls 3.22 a – eksperimenta pārskats in situ SEM; b – NEM slēdža palielinājums (ieslēgumā – platīna josla nanovada nostiprināšanai); c – Ge nanovads rezonanses stāvoklī; d – sistēmas shematiskais attēlojums; e, f – shematiski attēlota “fixed-pinned” un “fixed-fixed” sistēma.

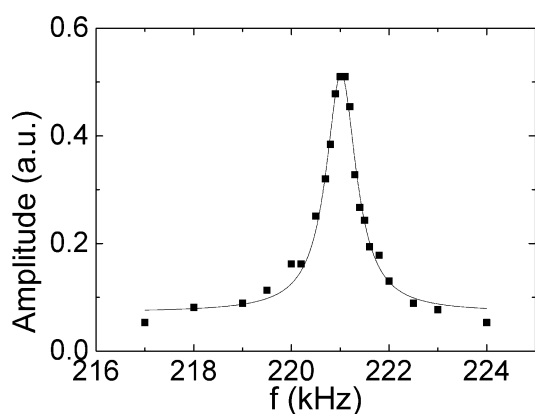
Pirmajai rezonanses frekvencei stieņa īpašvērtības dažādām konfigurācijām ir $\beta_{\text{fiks-fiks}}=4.73$ “fixed-fixed” stieniem un $\beta_{\text{fiks-pinned}}=3.93$ “fixed-pinned” stieniem. Rezonanšu frekvenču attiecība abiem robežgadījumiem:

$$\frac{f_{\text{fixed-fixed}}}{f_{\text{fixed-pinned}}} = \frac{\beta_{\text{fixed-fixed}}^2}{\beta_{\text{fixed-pinned}}^2} = 1.45 \quad (3.15)$$

Tas nozīmē, ka, ja notiek mehāniskā kontakta nostiprināšanās, tad rezonanses frekvence var pieaugt līdz pat par 45% no tās sākotnējās vērtības. Tāpat ir jāatzīmē, ka eksperimentā rezonanses frekvence var nesasnēgt “fixed-fixed” stāvokli kā arī to, ka

sākotnējais stāvoklis var arī nebūt “fixed-pinned”. Abos gadījumos rezonanses frekvences pieaugums nesasniedu 45 %.

No vienādojuma 1.3 redzams, ka nanovads ar rezonanses frekvenci f , rezonēs pie elektriskā lauka ar frekvencēm f un $f/2$. Tā kā daudz vieglāk ir noteikt rezonanses frekvenci vienā galā nostiprinātam nanovadam nekā abos galos nostiprinātam, tad vispirms, lai atrastu īsto nanovada rezonanses frekvenci f_0 , tika noteikta nanovada rezonanse pie $f = f_0$ un $f = f_0/2$ frekvencēm, lai pārlicinātos, ka ir atrasta īstā rezonanses frekvence. Tipiskas nanovada svārstību amplitūdas-elektriskā lauka frekvences raksturlīknes bija simetriskas, kur pie svārstību amplitūdas maksimums ir pie rezonanses frekvences f_0 (Attēls 3.23).



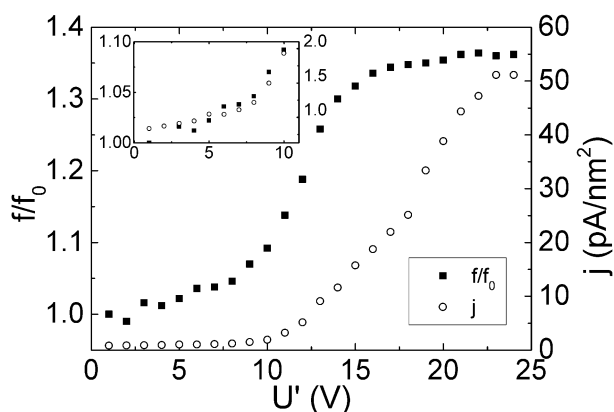
Attēls 3.23. Nanovada svārstību amplitūdas atkarība no to ierosinošās elektriskā lauka svārstību frekvences, kas ir aproksimēta ar Lorencas līkni. Nanovada garums $18\mu\text{m}$ un rādiuss 80nm .

Kad bija noteikta vienā galā nostiprināta nanovada rezonanses frekvence, nanovads tika mehāniski ievirzīts kontaktā ar slēdža elektrodu (Attēls 3.22 a-d elektrodus 2), lai izveidotu slēdža kontaktu ON stāvoklī. Vadoties no iepriekšminētā abos galos nostiprinātā nanovada rezonanses frekvence f_{double} tika meklēta un nomērīta apgabalā $f_{double} \in (4.39; 6.36) \cdot f_{single}$.

Lai noteiktu kontakta īpašības, AC spriegums tika atslēgts un uz nanovada abiem galiem tika pakāpeniski palielināts (ciklēt) DC spriegums līdz maksimālajai vērtībai un samazināts atpakaļ līdz 0 V (tika uzņemta voltampēru raksturlīkne no 0 V līdz U'). Pēc katras sprieguma ciklēšanas tika nomērīta abos galos nostiprinātā nanovada rezonanses frekvence. Cikls, kas sastāv no sprieguma ciklēšanas un rezonanses mērījumiem tika atkārtots ar pieaugušu spriegumu U' līdz brīdim, kamēr tika sasniegts

viens no drošības limitiem (strāva caur nanovadu sasniedza 10 nA vai U' sasniedza 30 V). Šīs drošības barjeras tika ieviestas, lai novērstu potenciālu nanovada degradāciju, kas minēta literatūrā, piemēram, sadegšanu pa vidu ¹⁸, serdes izkušana ²⁰, transformēšanās temperatūras ietekmē no viena veida uz citu ($\text{Mo}_6\text{S}_3\text{I}_6$ uz Mo) ¹³⁶.

Relatīvā nanovada rezonanses frekvences izmaiņa ir parādīta Attēlā 3.24. Iepriekš tika noteikta nanovada rezonanses frekvence, kad tas ir nostiprināts tikai vienā galā – 145 kHz . Vadoties no šīs frekvences, saskaņā ar īpašvērtību attiecībām, rezonanses frekvencēm “fixed-pinned” un “fixed-fixed” nanovadu konfigurācijām būtu jābūt attiecīgi 636 kHz un 923 kHz . Sākumā nomērītā rezonanses frekvence f_0 abos galos nostiprinātajam nanovadam bija 660 kHz , kas nozīmē, ka tas bija tuvu “fixed-pinned” robežnosacījumam. No Attēla 3.24 var redzēt, ka, kad U' ir mazāks par 9 V , tad strāvas blīvums kontaktā ir mazs un nanovada rezonanses frekvence mainās minimāli. Kad U' ir robežās starp 9 V un 15 V , kas sakrīt ar straujām strāvas blīvuma j kontaktā izmaiņām (kontakta laukumi tika iegūti, lietojot vienādojumu 1.7 ^{18,20,71,137}), vienlaicīgi tika novērots arī straujš rezonanses frekvences pieaugums. Šīs frekvences pieaugums norāda uz nanovada-elektroda kontakta stiprināšanos. Lai arī j pēc tam turpina palielināties, straujajai rezonanses frekvences izmaiņai (34% pieaugums) pie $U' > 15\text{ V}$ un strāvas blīvuma virs 16 pA/nm^2 sekoja tās stabilizēšanās ($f_{\text{max}}=884\text{ kHz}$), kas nozīmē, ka šajā apgabalā kontakts vairs nemainās, un visas tā strukturālās izmaiņas notiek intervālā $U' = 9\text{--}15\text{ V}$.



Attēls 3.24. Nanovada rezonanses frekvences relatīvās izmaiņas un strāvas blīvuma j kontaktā atkarība no nanovadam pieliktā sprieguma U' . Ielaidumā – grafika sākums palielinājumā.

Dati par rezonanses frekvences pieaugumu un strāvas blīvumu j_{st} brīdī, kad frekvence stabilizējas un maksimālo spriegumu U' ir apkopoti Tabulā 3.4. No tabulas ir redzams, ka j_{st} visiem eksperimentiem, izņemot eksperimentu Nr.2, ir kārtas robežās, kas norāda, ka visos pārbaudītajos nanovados notiek līdzīgi procesi. Atšķirības starp j_{st} var tikt izskaidrotas ar kļūdām kontakta laukuma noteikšanā no SEM attēliem.

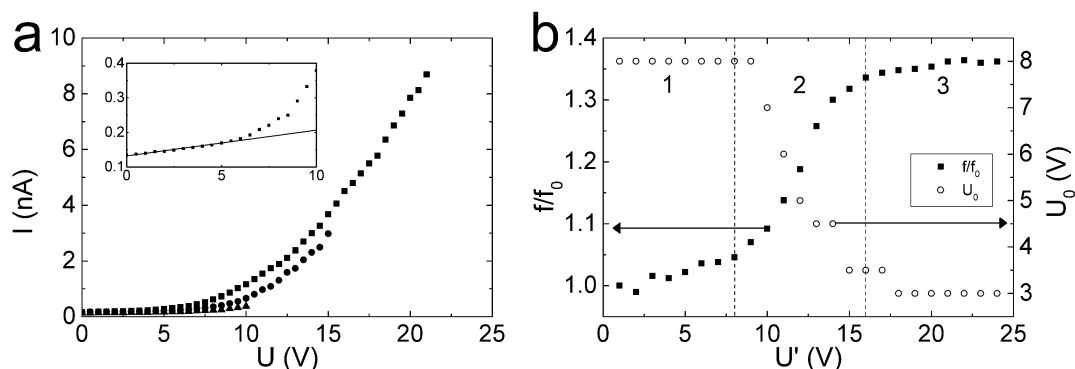
Tabula 3.4 – eksperimentālo datu apkopojums maksimālajam frekvences pieaugumam f_{max}/f_0 , aprēķinātais nanovada/zelta kontakta laukums A , strāvas blīvums kad frekvence stabilizējas j_{st} un maksimālais spriegums U' .

eksp Nr	nanovada Nr	f_{max}/f_0	$A \cdot 10^2, \text{ nm}^2$	$j_{st}, \text{ pA/nm}^2$	$U', \text{ V}$
1	1	1.35	2.8	11	30
2	2	1.09	27	0.24	29
3	2	1.04	19	1.0	38
4	3	1.22	1.0	11	25
5	4*	1.34	2.0	16	24
6	4*	1.30	5.1	14	18
7	4*	1.23	0.4	3.6	17
8	4*	1.15	2.0	12	16
9	4*	1.15	1.7	18	25
10	4*	1.13	4.7	7.5	17
11	4*	1.15	6.3	16	14

*eksperimenti veikti pēc kodināšanas ar argona joniem, lai panāktu dažādus oksīda biezumus.

Lai analizētu strāvas radītās pārmaiņas kontaktos, tika analizētas voltampēru raksturlīknes (Attēls 3.25a). No Attēla 3.25a var redzēt, ka voltampēru raksturlīknēm ir “nevadošs” spriegumu apgabals, kas samazinās, kad notiek spriegumu ciklēšana. Šī nevadošā apgabala, kuru rada dabīgais oksīda slānis ap Ge nanovadu, analīzei tiek ieviesta vērtība U_0 , kas ir definēta kā minimālais spriegums, pie kura $I(U)$ vairs nav lineāra funkcija (strāva sāk strauji pieaugt). U_0 tika noteikts, lineāri aproksimējot voltampēru raksturlīkni (Attēls 3.25a ieliktnis). Kad korelācijas noteikšanas koeficients R^2 samazinājās vairāk kā par 1 procentpunktu, kad tika pievienots nākamais datu punkts, tika nolemts, ka tās ir nevadošā reģiona beigas un tika nolasīts U_0 .

Tika novērots, ka U_0 vērtība samazinās, palielinot U' spriegumu (Attēls 3.25a,b). Kā redzams no Attēla 3.25b, tad U_0 samazināšanās sakrīt ar strāvu nanovada rezonanses frekvences pieaugumu. Kad U_0 sasniedz minimālo vērtību un nostabilizējas, arī rezonanses frekvence pārstāj pieaugt.

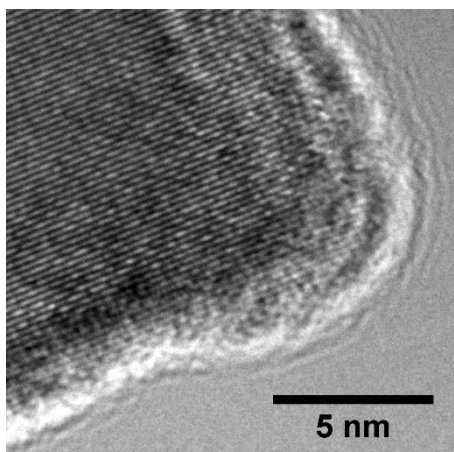


Attēls 3.25. a – dažas izvēlētas $I(V)$ raksturlieknes, ieslēgumā – $I(V)$ raksturliekņu sākums ar lineāru aproksimācijas līkni, lai noteiktu U_0 ; b – nanovada rezonanses frekvences relatīvā izmaiņa un raksturīgais spriegums U_0 atkarībā no maksimālā ciklēšanas sprieguma U' .

Šis novērojums, tāpat kā fakts, ka visiem eksperimentiem attiecība f_{max}/f_0 (Tabula 3.4) bija ne lielāka par 1.45, ļauj mums pieņemt, ka visas strāvas radītās modifikācijas notika kontaktā (adhēzijas palielināšanās kontaktā), un paša nanovada struktūra nemainījās. U_0 izmaiņas var tikt izskaidrotas gan ar efektīvā oksīda slāņa biezuma samazināšanos, gan ar izmaiņām tā vadītspējā. Tā kā metināšanās nanokontaktos parasti notiek pie strāvas blīvumiem, kas ir par 2 kārtām lielāki nekā mūsu eksperimentos^{138,139}, mēs uzskatām, ka nanovada vadītspējas īpašības nemainās un visas U_0 izmaiņas var tikt izskaidrotas ar nevadošā oksīda slāņa biezuma samazināšanos un efektīvā kontakta laukuma pieaugumu. Tajā pašā laikā kontakta laukuma pieaugums varētu būt galvenais iemesls kontakta adhēzijas spēka pieaugumam.

Dabīgā oksīda biezums bija starp 1 nm un 3 nm (Attēls 3.26). Var uzskatīt, ka pie spriegumiem, kas tika izmantoti šajā eksperimentā, dominējošais strāvas vadīšanas mehānisms bija Faulera-Nordhaima (FN) tunelēšana. Tas saskan ar literatūras datiem par līdzīga oksīda biezuma Ge-GeO₂-Al un Si-SiO₂-Au plāno kārtiņu strāvas vadīšanas mehānismiem^{80,81}. Tā kā voltampēru raksturlieknes ir nelineāras un ir novērojams “nevadošais spriegumu reģions”, šajā modelī mēs neņemam vērā tiešo kvantu tunelēšanu, jo tās ietekme uz kopējo vadītspēju ir maznozīmīga⁸¹.

Lai novērtētu Ge oksīda slāņa biezumu d un tā izmaiņu eksperimenta laikā, tika lietots FN tunelēšanas vienādojums 1.8^{80,81,84}. Aprēķiniem tika lietotas šādas vērtības – $\phi_0 = 1.4 \text{ eV}$, $\epsilon_{ox} = 2.72$, $m_{ox} = 0.42 m_0$ ⁸¹. Aprēķini rāda, ka 0.1 nm liela izmaiņa oksīda slāņa biezumā d , maina U_0 no 7 V uz 3 V . Ja pieņem, ka d nemainās, tad tāda pati U_0 izmaiņa var tikt panākta trīskāršojot efektīvo kontakta laukumu.

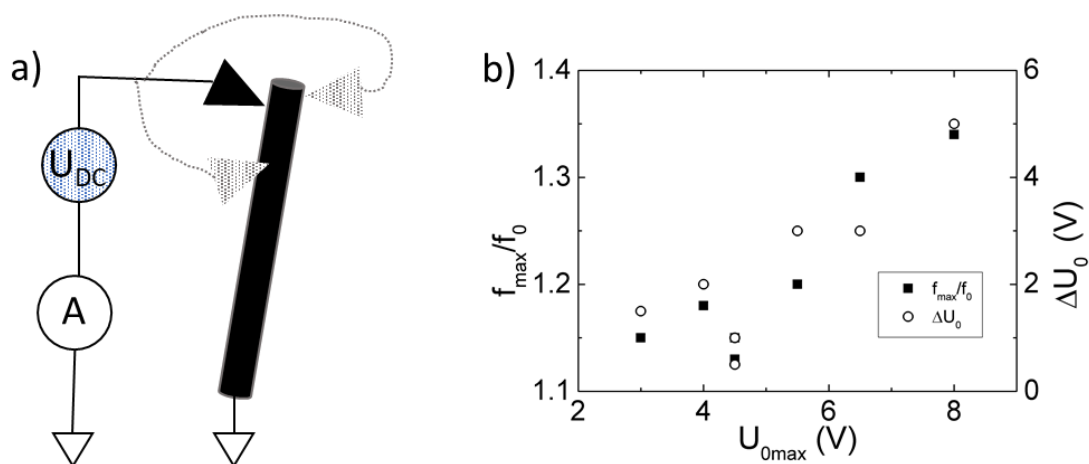


Attēls 3.26: TEM attēls ar kristālisku Ge nanovadu, kuram apkārt ir amorfa dabīgā oksīda slānis.

Ņemot vērā iepriekšminētos apsvērumus, kontakta nostiprināšanos var sadalīt 3 posmos. Pirmajā posmā elektriskā strāva neplūst cauri slēdža kontaktam, tāpēc kontakta elektrisko īpašību izmaiņas var būt saistītas tikai ar mehānisku sistēmas dreifu, un tās ir neievērojamas (Attēls 3.25b reģions 1). Otrajā posmā (Attēls 3.25b reģions 2) FN tunelēšana rada strāvas plūsmu caur kontaktu, kura izraisa tajā Džoula silšanu¹³⁶. Tiek pieņemts, ka šajā brīdī Džoula silšana kontaktā modificē dabīgā Ge oksīda-Au robežvirsmu, tādējādi stiprinot mehānisko kontaktu. Kontakta izmaiņu laikā var pieņemt, ka kontaktā esošās nanovadam apkārt esošā oksīda un elektroda virsmas kļūst gludākas, kas palielina efektīvo dabīgā Ge oksīda/Au kontakta virsmu, vienlaicīgi mazliet samazinot distanci starp nanovada Ge serdi un zelta elektrodu. Modifikācijas beigās (Attēls 3.25b reģions 3) attālums starp nanovada Ge serdi un zelta elektrodu ir samazinājies un efektīvais kontakta laukums ir palielinājies tik daudz, ka Džoula silšanas izraisītais temperatūras pieaugums vairs nav pietiekams, lai radītu izmaiņas kontaktvirsmās. Saskaņā ar mehānisko modeli, slēdža kontakts ir tuvu “fixed” gadījumam (Attēls 3.25b reģions 3). Visticamāk, ka šādas izmaiņas ir iespējamās tādēļ,

ka Ge dabīgais oksīds tālākos slāņos no Ge nanovada serdes ir mazāk blīvs nekā tā iekšējie slāņi (Attēls 3.26).

Lai pārbaudītu, kā dabīgā oksīda slāņa biezums ietekmē NEM kontakta elektriskās un mehāniskās īpašības, tika veikti mērījumi vienam Ge nanovadam dažādās kontakta vietās (Attēls 3.27a). Šis nanovads tika pakāpeniski kodināts ar Ar jonu kūli. Sākotnējais U_{0max} pētāmajam nanovadam bija robežās no 3 V-8 V (Attēls 3.27b). Nanokontaktiem, kuriem bija liels U_{0max} , tika novēroti lielāki relatīvie frekvenču pieaugumi f_{max}/f_0 un ΔU_0 ($\Delta U_0 = U_{0max} - U_{0min}$, kur U_{0min} – raksturīgais spriegums pēc modifikācijas beigām) – Attēls 3.27b. To var izskaidrot ar to, ka nanovadiem, kuriem U_{0max} ir liels, sākotnējais ārējais mazāk blīvais oksīda slānis ir biezāks un var tikt vairāk modificēts. Attiecīgi plānākiem un blīvākiem oksīda slāņiem virsmas modifikācijas ir mazāk izteiktas, kā rezultātā ΔU_0 un adhēzijas spēka izmaiņas ir mazākas.



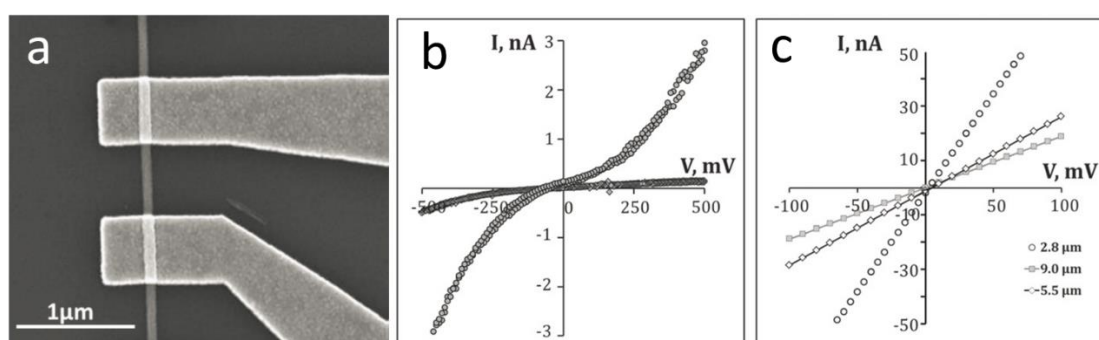
Attēls 3.27. a) nanovads, kuram kontakts ar zelta adatu (trijstūri) ir izveidots dažādās vietās; b) maksimālā frekvences pieauguma attiecība un maksimālā raksturīgā sprieguma U_0 atkarība no sākotnējā nevadošā apgabala U_{0max} .

3.2.2. Bi_2S_3 nanovadu pielietojamības robežas mitruma sensoros

Šīs nodaļas rezultāti ir arī apkopoti publikācijās (3) un (5).

Pirms nanovadu testēšanas pie dažādiem vides mitrumiem, tika pārbaudīta Bi_2S_3 nanovadu jutība uz O_2 inertā atmosfērā. Tika noteikts, ka nanovadu pretestība atkarībā no O_2 koncentrācijas nemainās. Tas tika darīts, jo iepriekš ir ziņots, ka Bi_2S_3 nanovadiem ir novērota ievērojama jutība uz O_2 gaisa atmosfērā, tiesa, pētījumā netika kontrolēts gaisa mitrums ¹⁰⁷.

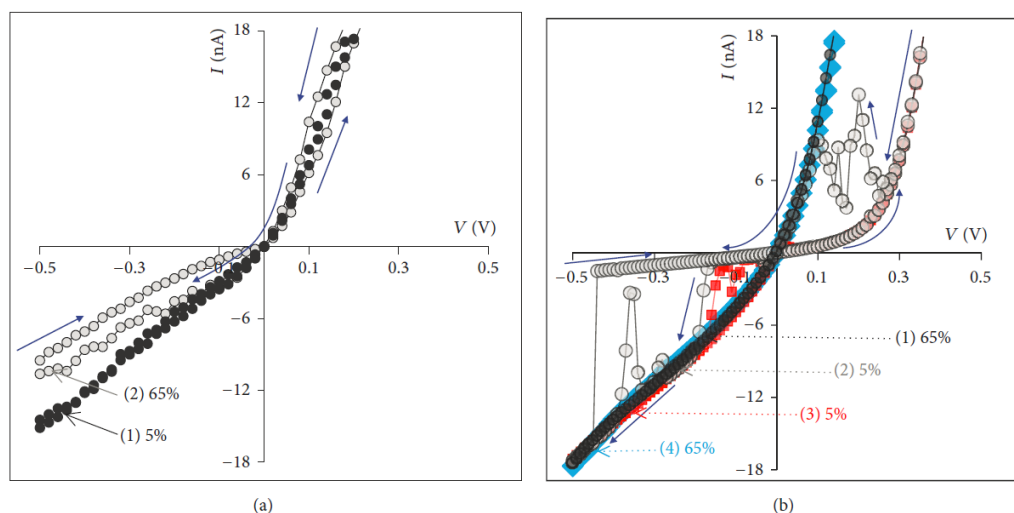
Lai pārbaudītu Bi_2S_3 nanovadu mitruma sensoru pielietojamības robežas, tika veikti to elektriskie mērījumi atkarībā no vides mitruma. Tipisks Bi_2S_3 nanovads ar litogrāfiju sagatavotiem elektrodiem to elektrisko īpašību mērīšanai dažādos vides mitrumos ir redzams Attēlā 3.28a. Atkarībā no tā, vai nanovada elektrodu pieslēgvietas pirms elektrodu uznešanas tika kodinātas, nanovadu voltampēru raksturlīknes sausā atmosfērā bija vai nu nelineāras (Attēls 3.28b neapstrādātām kontaktu vietām), vai Omiskas (Attēls 3.28c ar Ar^+ joniem apstrādātām kontaktu virsmām).



Attēls 3.28 a – Bi_2S_3 nanovads un tam ar litogrāfiju pievienotie metāliskie elektrodi; b,c – attiecīgi nelineāras un lineāras voltampēru raksturlīknes.

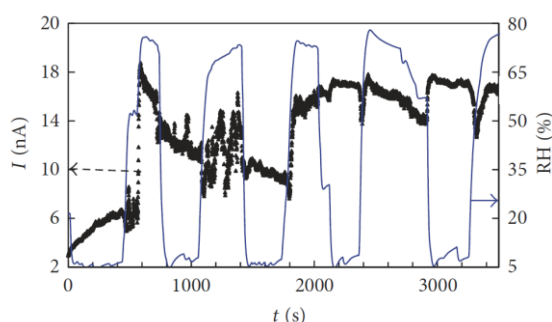
Šajā darbā tika noteikts, ka nanovadu ar Šotki kontaktiem voltampēru raksturlīknēm ir histerēzes, turklāt ir novērojama spontāna rezistīvā pārslēgšanās pēc tam, kad nanovads ir bijis zemos un augstos vides relatīvajos mitrumos. Vispirms nanovads tika noturēts 5 % lielā RH argona atmosfērā apmēram 5 minūtes un tad nomērīta voltampēru raksturlīkne (Attēls 3.29a, pirmā līkne). Pēc tam nanovads tika turēts 65 % lielā RH tikpat ilgi un tad nomērīta voltampēru raksturlīkne (Attēls 3.29a, otrā līkne). 65 % RH tika izvēlēts, jo zem 60 % RH rezistīvā pārslēgšanās netika novērota. Viena voltampēru raksturlīkne tika iegūta 2 minūšu laikā. Kad sākotnējais mitrums bija mazs (5 % RH), voltampēru raksturlīknei nebija novērojama histerēze. Toties, kad RH līmenis tika palielināts līdz 65 %, voltampēru raksturlīknei parādījās histerēze (Attēls 3.29a, otrā līkne) ar gadījuma rakstura lēcieniem atpakaļ uz voltampēru raksturlīkni, kas iegūta pie maza vides mitruma. Šī sekvenca tika atkārtota arī pretējā secībā (vispirms liels RH, pēc kura mazs RH), kā rezultātā tika konstatēta daudz spēcīgākā rezistīvā pārslēgšanās (Attēls 3.29b). Šādu rezistīvo pārslēgšanos var skaidrot ar nemobilām hemo un mobilām fizikāli uz virsmas sorbētām ūdens molekulām, kas lokāli maina Šotki barjeru un ekranētā virsmas slāņa biezumu. Tādējādi, kad ir liels ārējais vides RH

var notikt spontāna desorbcija un fizikāli adsorbēto ūdens molekulu pārgrupēšanās, kas var strauji izmainīt nanovada kopējo pretestību.



Attēls 3.29 Bi_2S_3 nanovadu ar Šotki barjeru voltampēru raksturlīknes, kas mērītas argona atmosfērā ar zemu (5 %) un augstu (65 %) vides relatīvo mitrumu. Notācījas no (1) līdz (4) apzīmē voltampēru raksturlīkņu mērīšanas secību. Lai vieglāk būtu izšķirt voltampēru līknes mērīšanas secību, raksturlīknes punkti ir atļikti dažādās krāsās: melnie – sākotnējie mērījumi pie 65 % RH; pelēkie un sarkanie – mērījumi pie 5 % RH pēc vides mitruma samazināšanas; zilie – mērījumi pie vides mitruma palielināšanas atpakaļ līdz 65 % RH.

Caur nanovadiem plūstošās strāvas atkarība no straujām vides RH izmaiņām laikā ir parādīta Attēlā 3.30. Ir redzams, ka, ja strauji maina mitrumu no 5 % uz 75 % un atpakaļ, caur nanovadu plūstošā strāva nesamazinās līdz sākuma vērtībai, turklāt, nākamajā mitruma palielināšanas reizē parādās haotiski strāvas stipruma lēcieni, kas sakrīt ar iepriekš novērotajiem efektiem nanovadu voltampēru raksturlīkņēs.



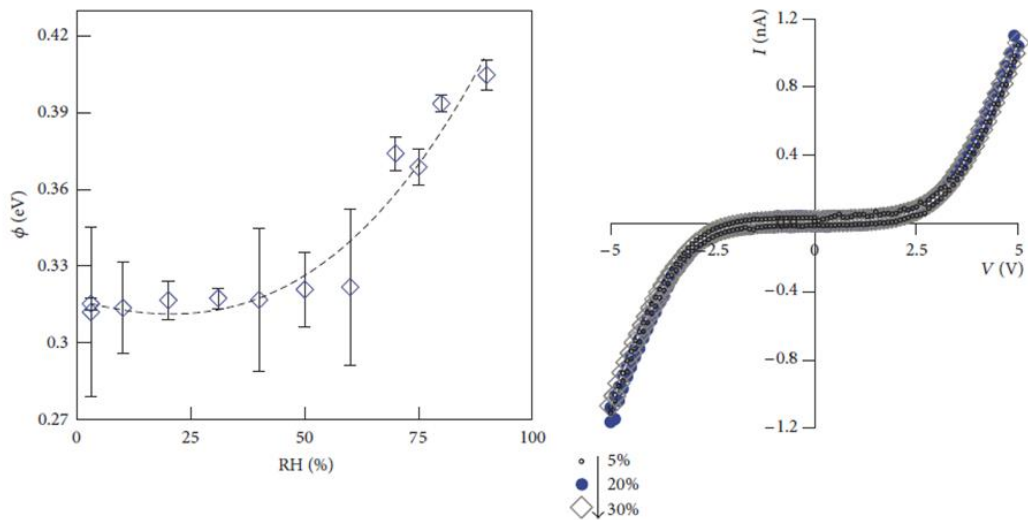
Attēls 3.30 Pretestības atkarība no laika nanovadiem ar Šotki kontaktiem

Šotki barjera ir svarīgs faktors rezistīvās pārslēgšanās radīšanai un novērošanai Bi_2S_3 nanovadiem. Iegūtās nelineārās voltampēru raksturlīknes tika lietotas, lai iegūtu Bi_2S_3 nanovadu Šotki barjeru augstumu $\varphi_{\text{Bi}_2\text{S}_3}$ pie dažādiem vides mitrumiem. Iegūtie rezultāti redzami Attēlā 3.31a, kur $\varphi_{\text{Bi}_2\text{S}_3}$ nemainās, kad RH ir mazāks par 60 %, bet sāk

pieaugt, kad RH ir lielāks par 60 %. Šī barjeras paaugstināšanās, kad $RH > 60\%$, var izskaidrot vadāmības izmaiņu (Attēls 3.29a).

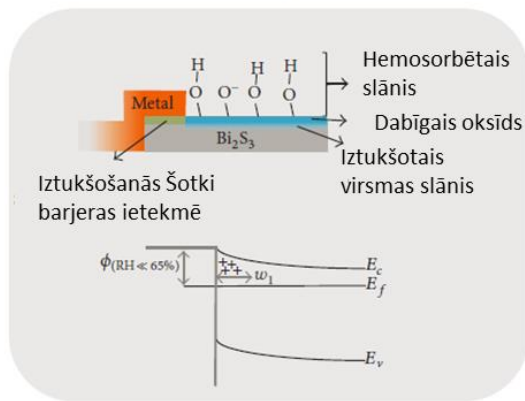
Kad RH līmeņi ir relatīvi mazi ($\ll 60\%$), notiek tikai ūdens molekulu hemosorbcija uz nanovada virsmas (Attēls 3.31c). Kad RH līmenis palielinās virs 60 %, tad uz hemosorbētā slāņa ūdens molekulas tiek sorbētas arī fizikāli (fizikālā adsorbcija), kā rezultātā ekranētais nanovada slāņa biezums un Šotki barjera pieaug (Attēls 3.31d). Tā kā fizikāli sorbētais slānis nav stabils, tad fizikāli absorbētās molekulas var lokāli pārgrupēties un izmainīt ekranētā slāņa biezumu un lokāli mainīt Šotki barjeras augstumu, kas var izskaidrot rezistīvo pārslēgšanos pie RH lielākiem par 60 % (Attēls 3.29, Attēls 3.31).

Var secināt, ka Bi_2S_3 nanovadu pretestība kļūst nestabila, kad vides relatīvais mitrums kļūst lielāks par 60 %, kas varētu būt šādu nanovadu augšējā pielietojamības robeža ierīcēs, kur ir svarīga šādu nanovadu stabilitāte laikā. Lai labāk izprastu ūdens molekulu adsorbcijas uz Bi_2S_3 nanovadiem efektus un efektīvi izmantotu rezistīvās pārslēgšanās efektus, ir nepieciešama turpmāka izpēte. Tāpat var secināt, ka rezistīvās pārslēgšanās dēļ Bi_2S_3 nanovadu izmantošana vidēs ar straujām mitruma līmeņu izmaiņām par mitruma sensoriem ir apšaubāma.

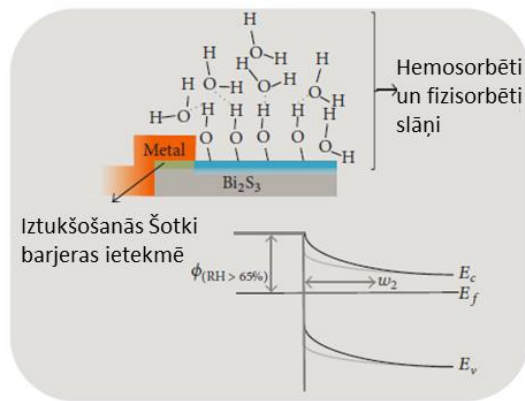


(a)

(b)



(c)



(d)

Attēls 3.31 (a) noteiktās $\phi_{\text{Bi}_2\text{S}_3}$ vērtības atkarībā no vides relatīvā mitruma; (b) voltampēru raksturlīknes 5, 20 un 30 % vides mitrumos. Bulta norāda raksturlīkņu iegūšanas secību; (c), (d) attiecīgi $\phi_{\text{Bi}_2\text{S}_3}$ slāņa modulācijas shematiska reprezentācija, kad vides relatīvais mitrums ir zems ($RH < 60\%$) un augsts ($RH > 60\%$).

4. Secinājumi

Iegūtie rezultāti par pētītajiem nanovadiem parāda, ka NEM slēdžiem vislabāk būtu pielietojami Ge, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ un Bi_2Se_3 nanovadi. Ge un $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadi būtu pielietojami slēdžos, kuros ir augstāki ieslēgšanās spriegumi, un Bi_2Se_3 nanovadi to augstākās vadītspējas dēļ var būt pielietojami slēdžos, kur ir mazs darba spriegums un nepieciešama laba vadāmība. Jāatzīmē, ka, lai arī vidējās mehāniskās un elektriskās īpašības šiem nanovadiem ir salīdzināmas ar to veidojošo ķīmisko savienojumu īpašībām, kad tie ir makroskopiski, tās stipri mainās no nanovada uz nanovadu, kā rezultātā, lai tos pielietotu NEM ierīcēs un samazinātu defektīvo ierīču skaitu, katra ierīce pirms tās nodošanas ekspluatācijā būtu jātestē un jākalibrē. Individuālu aerografīta kāju mehāniskās īpašības galvenokārt nosaka lodzīgo locīklu veidošanās tajās, kas deformācijas laikā ievērojami samazina to stingumu, tādējādi ievērojami apgrūtinot šo kāju pielietošanu NEM slēdžos.

Oscilējoša elektriskā lauka izmantošana var paildināt NEM slēdža ilgmūžību, jo ļauj vairākas reizes samazināt slēdža darbības spriegumu. Tiesa, lai demonstrētu un pārbaudītu NEM slēdži, kurš pārslēdzas kvadriljonu reizes bez degradācijas, in situ SEM eksperimenti to mehāniskās nestabilitātes dēļ nav piemēroti. Šādas pārbaudes veikšanai nepieciešams ar litogrāfijas metodēm izveidota elektrodu sistēma, uz kuras jānovieto aktīvais elements. Oscilējošs elektriskais lauks var tikt izmantots arī NEM slēdža kontaktā esošās adhēzijas kontrolei.

Analizējot Bi_2S_3 nanovadu jutību uz apkārtējās vides mitruma izmaiņām, ir redzams, ka šāda tipa nanovadu lietošana vidēs, kurās ir straujas relatīvā mitruma izmaiņas, ir apgrūtināta, jo to īpatnējā pretestība, fizikāli adsorbēto slāņu pārkārtošanās dēļ, var nekontrolēti mainīties vairākas reizes, kā rezultātā Bi_2S_3 nanovadi nebūtu perspektīvi NEM slēdžiem, kas nav pasargāti no ārējās atmosfēras iedarbības.

5. Tēzes

- Raupju AAO virsmu ar piltuvjveida poru atverēm izmantošana veicina Bi_2Se_3 nanovadu aizmetņu (nanoplātņu) veidošanos, kā rezultātā palielinot Bi_2Se_3 nanovadu sintēzes iznākumu līdz pat divām kārtām, salīdzinot ar pašlaik zināmajām bezkatalizatora Bi_2Se_3 nanovadu audzēšanas metodēm.
- $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanovadu ar 7-9 % Sn koncentrāciju istabas temperatūrā Junga modulis ir $E \pm \sigma = (61 \pm 24)$ GPa, vadāmība ir $2 \cdot 10^{-3}$ līdz $13 \Omega \cdot \text{m}$ un aizliegtās zonas platums ir robežās 0.54-0.62 eV, kas parāda, ka šie nanovadi ir perspektīvi izmantošanai NEM slēdžos.
- Individuālos aerografīta tetrapodos dominējošais deformācijas mehānisms ir ļodze to kāju savienojumu vietās, kas norāda, ka tie neder pielietošanai NEM slēdžos
- NEM slēdzis, kurā ieslēgšanās un atslēgšanās notiek ar mainīga elektriskā lauka palīdzību, kurš ierosina rezonansi nanovadā, var darboties ar vairākas reizes mazāku spriegumu salīdzinājumā ar NEM slēdzi, kurš tiek ieslēgts tikai ar patstāvīgo elektrisko lauku un atslēgts tikai ar elastības spēka palīdzību, kā rezultātā var nodrošināt lielāku NEM slēdža pārslēgšanās skaitu bez tā ievērojamas degradācijas.
- Ar oksīdu klāta Ge nanovada elektriskā kontakta modifikācija, kad caur to plūstošās strāvas blīvums nepārsniedz 20 pA/nm^2 , izraisa adhēzijas palielināšanos un nanovada oksīda slāņa sablīvēšanos kontaktā.
- Bi_2S_3 nanovadiem pie RH, kas pārsniedz 60 %, strauji palielinās Šotki barjeras augstums, kas ir saistīts ar ekranētā nanovada slāņa biezuma pieaugšanu ūdens molekulu fizikālās adsorbcijas dēļ, kā arī pie straujām RH izmaiņām parādās rezistīvās pārslēgšanās efekti.

6. Izmantotās literatūras saraksts

- (1) Ramgir, N. S.; Yang, Y.; Zacharias, M. Nanowire-Based Sensors. *Small*. August 16, 2010, pp 1705–1722. <https://doi.org/10.1002/sml.201000972>.
- (2) Liu, F.; Piao, Y.; Choi, J. S.; Seo, T. S. Three-Dimensional Graphene Micropillar Based Electrochemical Sensor for Phenol Detection. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, *50*, 387–392. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.06.055>.
- (3) Loh, O. Y.; Espinosa, H. D. Nanoelectromechanical Contact Switches. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7* (5), 283–295. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.40>.
- (4) Tian, B.; Zheng, X.; Kempa, T. J.; Fang, Y.; Yu, N.; Yu, G.; Huang, J.; Lieber, C. M. Coaxial Silicon Nanowires as Solar Cells and Nanoelectronic Power Sources. *Nature* **2007**, *449* (7164), 885–889. <https://doi.org/10.1038/nature06181>.
- (5) Sirbuly, D. J.; Law, M.; Yan, H.; Yang, P. Semiconductor Nanowires for Subwavelength Photonics Integration. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (32), 15190–15213. <https://doi.org/10.1021/jp051813i>.
- (6) Lu, X.; Yu, M.; Wang, G.; Zhai, T.; Xie, S.; Ling, Y.; Tong, Y.; Li, Y. H-TiO₂@MnO₂//H-TiO₂@C Core-Shell Nanowires for High Performance and Flexible Asymmetric Supercapacitors. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (2), 267–272. <https://doi.org/10.1002/adma.201203410>.
- (7) Shen, L.; Che, Q.; Li, H.; Zhang, X. Mesoporous NiCo₂O₄ Nanowire Arrays Grown on Carbon Textiles as Binder-Free Flexible Electrodes for Energy Storage. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (18), 2630–2637. <https://doi.org/10.1002/adfm.201303138>.
- (8) Choi, B. G.; Yang, M.; Hong, W. H.; Choi, J. W.; Huh, Y. S. 3D Macroporous Graphene Frameworks for Supercapacitors with High Energy and Power Densities. *ACS Nano* **2012**, *6* (5), 4020–4028. <https://doi.org/10.1021/nn3003345>.
- (9) Yousif, M. Y. A.; Lundgren, P.; Ghavanini, F.; Enoksson, P.; Bengtsson, S. CMOS Considerations in Nanoelectromechanical Carbon Nanotube-Based Switches. *Nanotechnology* **2008**, *19* (28), 271–300. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/28/285204>.
- (10) Dadgour; F, H.; Banerjee, K. Hybrid NEMS–CMOS Integrated Circuits: A Novel Strategy for Energy-Efficient Designs. *IET Comput. Digit. Tech.* **2009**, *3* (6), 593.

- <https://doi.org/10.1049/iet-cdt.2008.0148>.
- (11) Qian, Y.; Soon, B. W.; Singh, P.; Campanella, H.; Lee, C. All Metal Nanoelectromechanical Switch Working at 300 °C for Rugged Electronics Applications. *Nanoscale* **2014**, *6* (11), 5606–5611. <https://doi.org/10.1039/c3nr05255a>.
 - (12) Liu, X.; Suk, J. W.; Boddeti, N. G.; Cantley, L.; Wang, L.; Gray, J. M.; Hall, H. J.; Bright, V. M.; Rogers, C. T.; Dunn, M. L.; et al. Large Arrays and Properties of 3-Terminal Graphene Nanoelectromechanical Switches. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (10), 1571–1576. <https://doi.org/10.1002/adma.201304949>.
 - (13) Lee, T. H.; Bhunia, S.; Mehregany, M. Electromechanical Computing at 500°C with Silicon Carbide. *Science*. **2010**, *329* (5997), 1316–1318. <https://doi.org/10.1126/science.1192511>.
 - (14) He, T.; Yang, R.; Ranganathan, V.; Rajgopal, S.; Tupta, M. A.; Bhunia, S.; Mehregany, M.; Feng, P. X.-L. Silicon Carbide (SiC) Nanoelectromechanical Switches and Logic Gates with Long Cycles and Robust Performance in Ambient Air and at High Temperature. In *Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM*; IEEE, 2013; p 4.6.1-4.6.4. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2013.6724562>.
 - (15) Mayet, A. M.; Hussain, A. M.; Hussain, M. M. Three-Terminal Nanoelectromechanical Switch Based on Tungsten Nitride-an Amorphous Metallic Material. *Nanotechnology* **2016**, *27* (3), 035202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/3/035202>.
 - (16) Ramezani, M.; Severi, S.; Moussa, A.; Osman, H.; Tilmans, H. A. C.; De Meyer, K. Contact Reliability Improvement of a Poly-SiGe Based Nano-Relay with Titanium Nitride Coating. In *2015 Transducers - 2015 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, TRANSDUCERS 2015*; IEEE, 2015; pp 576–579. <https://doi.org/10.1109/TRANSDUCERS.2015.7180989>.
 - (17) Ekinici, K. L. Electromechanical Transducers at the Nanoscale: Actuation and Sensing of Motion in Nanoelectromechanical Systems (NEMS). *Small*. August 2005, pp 786–797. <https://doi.org/10.1002/smll.200500077>.
 - (18) Andzane, J.; Prikulis, J.; Dvorsek, D.; Mihailovic, D.; Erts, D. Two-Terminal Nanoelectromechanical Bistable Switches Based on Molybdenum-Sulfur-Iodine Molecular Wire Bundles. *Nanotechnology* **2010**, *21* (12), 1–7. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/12/125706>.

- (19) Li, Q.; Koo, S. M.; Edelstein, M. D.; Suehle, J. S.; Richter, C. A. Silicon Nanowire Electromechanical Switches for Logic Device Application. *Nanotechnology* **2007**, *18* (31), 315202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/31/315202>.
- (20) Andzane, J.; Petkov, N.; Livshits, A. I.; Boland, J. J.; Holmes, J. D.; Erts, D. Two-Terminal Nanoelectromechanical Devices Based on Germanium Nanowires. *Nano Lett.* **2009**, *9* (5), 1824–1829. <https://doi.org/10.1021/nl8037807>.
- (21) Ziegler, K. J.; Lyons, D. M.; Holmes, J. D.; Erts, D.; Polyakov, B.; Olin, H.; Svensson, K.; Olsson, E. Bistable Nanoelectromechanical Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (20), 4074–4076. <https://doi.org/10.1063/1.1751622>.
- (22) Ke, C.; Espinosa, H. D. In Situ Electron Microscopy Electromechanical Characterization of a Bistable NEMS Device. *Small* **2006**, *2* (12), 1484–1489. <https://doi.org/10.1002/sml.200600271>.
- (23) Mishra, S. K.; Satpathy, S.; Jespen, O. Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride and Bismuth Selenide. *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, *9*, 461–470. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/2/014>.
- (24) Biswas, S.; Doherty, J.; Saladukha, D.; Ramasse, Q.; Majumdar, D.; Upmanyu, M.; Singha, A.; Ochalski, T.; Morris, M. A.; Holmes, J. D. Non-Equilibrium Induction of Tin in Germanium: Towards Direct Bandgap Ge_{1-x}Sn_x nanowires. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 11405. <https://doi.org/10.1038/ncomms11405>.
- (25) Correa-Duarte, M. A.; Wagner, N.; Rojas-Chapana, J.; Morscheck, C.; Thie, M.; Giersig, M. Fabrication and Biocompatibility of Carbon Nanotube-Based 3D Networks as Scaffolds for Cell Seeding and Growth. *Nano Lett.* **2004**, *4* (11), 2233–2236. <https://doi.org/10.1021/nl048574f>.
- (26) Chen, S.; He, G.; Hu, H.; Jin, S.; Zhou, Y.; He, Y.; He, S.; Zhao, F.; Hou, H. Elastic Carbon Foam via Direct Carbonization of Polymer Foam for Flexible Electrodes and Organic Chemical Absorption. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (8), 2435. <https://doi.org/10.1039/c3ee41436a>.
- (27) Mecklenburg, M.; Schuchardt, A.; Mishra, Y. K.; Kaps, S.; Adelung, R.; Lotnyk, A.; Kienle, L.; Schulte, K. Aerographite: Ultra Lightweight, Flexible Nanowall, Carbon Microtube Material with Outstanding Mechanical Performance. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (26), 3486–3490. <https://doi.org/10.1002/adma.201200491>.

- (28) Streller, F.; Wabiszewski, G. E.; Durham, D. B.; Yang, F.; Yang, J.; Qi, Y.; Srolovitz, D. J.; Rappe, A. M.; Carpick, R. W. Novel Materials Solutions and Simulations for Nanoelectromechanical Switches. In *Electrical Contacts, Proceedings of the Annual Holm Conference on Electrical Contacts*; IEEE, 2015; Vol. 2015–Decem, pp 363–369. <https://doi.org/10.1109/HOLM.2015.7355122>.
- (29) Peschot, A.; Qian, C.; Liu, T.-J.; Peschot, A.; Qian, C.; Liu, T.-J. K. Nanoelectromechanical Switches for Low-Power Digital Computing. *Micromachines* **2015**, *6* (8), 1046–1065. <https://doi.org/10.3390/mi6081046>.
- (30) Yang, F.; Carpick, R. W.; Srolovitz, D. J. Mechanisms of Contact, Adhesion, and Failure of Metallic Nanoasperities in the Presence of Adsorbates: Toward Conductive Contact Design. *ACS Nano* **2017**, *11* (1), 490–500. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06473>.
- (31) Brand, V.; Baker, M. S.; De Boer, M. P. Impact of Contact Materials and Operating Conditions on Stability of Micromechanical Switches. *Tribol. Lett.* **2013**, *51* (3), 341–356. <https://doi.org/10.1007/s11249-013-0166-2>.
- (32) Doelling, C. M.; Kyle Vanderlick, T.; Song, J.; Srolovitz, D. Nanospot Welding and Contact Evolution during Cycling of a Model Microswitch. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101* (12), 1–7. <https://doi.org/10.1063/1.2747229>.
- (33) Vincent, M.; Rowe, S. W.; Poulain, C.; Mariolle, D.; Chiesi, L.; Houz, F.; Delamare, J. Field Emission and Material Transfer in Microswitches Electrical Contacts. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (26), 263503. <https://doi.org/10.1063/1.3529474>.
- (34) Kosmaca, J.; Andzane, J.; Baitimirova, M.; Lombardi, F.; Erts, D. Role of Nanoelectromechanical Switching in the Operation of Nanostructured Bi₂Se₃ Interlayers between Conductive Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (19), 12257–12262. <https://doi.org/10.1021/acsam.6b00406>.
- (35) Andzane, J.; Prikulis, J.; Meija, R.; Kosmaca, J.; Biswas, S.; Holmes, J. D.; Erts, D. Application of Ge Nanowire for Two-Input Bistable Nanoelectromechanical Switch. *Medziagotyra* **2013**, *19* (3), 254–257. <https://doi.org/10.1161/HYPERTENSIONAHA.118.11080>.
- (36) Loh, O.; Wei, X.; Ke, C.; Sullivan, J.; Espinosa, H. D. Robust Carbon-Nanotube-Based Nano-Electromechanical Devices: Understanding and Eliminating Prevalent Failure Modes Using Alternative Electrode Materials. *Small* **2011**, *7* (1), 79–86.

- <https://doi.org/10.1002/sml.201001166>.
- (37) McAlpine, M. C.; Ahmad, H.; Wang, D.; Heath, J. R. Highly Ordered Nanowire Arrays on Plastic Substrates for Ultrasensitive Flexible Chemical Sensors. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (5), 379–384. <https://doi.org/10.1038/nmat1891>.
- (38) Cui, Y. Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science* (80-.). **2001**, *293* (5533), 1289–1292. <https://doi.org/10.1126/science.1062711>.
- (39) Peng, K.-Q.; Wang, X.; Lee, S.-T. Gas Sensing Properties of Single Crystalline Porous Silicon Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (24), 243112. <https://doi.org/10.1063/1.3275794>.
- (40) Xia, Y.; He, W.; Chen, L.; Meng, X.; Liu, Z. Field-Induced Resistive Switching Based on Space-Charge-Limited Current. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (2), 022907. <https://doi.org/10.1063/1.2430912>.
- (41) Strukov, D. B.; Borghetti, J. L.; Williams, R. S. Coupled Ionic and Electronic Transport Model of Thin-Film Semiconductor Memristive Behavior. *Small* **2009**, *5* (9), 1058–1063. <https://doi.org/10.1002/sml.200801323>.
- (42) Yang, J. J.; Pickett, M. D.; Li, X.; Ohlberg, D. A. A.; Stewart, D. R.; Williams, R. S. Memristive Switching Mechanism for Metal/Oxide/Metal Nanodevices. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3* (7), 429–433. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.160>.
- (43) Jing, G. Y.; Duan, H. L.; Sun, X. M.; Zhang, Z. S.; Xu, J.; Li, Y. D.; Wang, J. X.; Yu, D. P. Surface Effects on Elastic Properties of Silver Nanowires: Contact Atomic-Force Microscopy. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73* (23), 235409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235409>.
- (44) Nilsson, S. G.; Borrisé, X.; Montelius, L. Size Effect on Young's Modulus of Thin Chromium Cantilevers. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (16), 3555–3557. <https://doi.org/10.1063/1.1807945>.
- (45) Cuenot, S.; Frétygny, C.; Demoustier-Champagne, S.; Nysten, B. Surface Tension Effect on the Mechanical Properties of Nanomaterials Measured by Atomic Force Microscopy. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *69* (16), 165410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.165410>.
- (46) Kis, A.; Csanyi, G.; Vrbancic, D.; Mrzel, A.; Mihailovic, D.; Kulik, A.; Forró, L.

- Nanomechanical Investigation of $\text{Mo}_6\text{S}_9\text{-xI}_x$ Nanowire Bundles. *Small* **2007**, 3 (9), 1544–1548. <https://doi.org/10.1002/sml.200700164>.
- (47) Xu, J.; Petkov, N.; Wu, X.; Iacopino, D.; Quinn, A. J.; Redmond, G.; Bein, T.; Morris, M. A.; Holmes, J. D. Oriented Growth of Single-Crystalline Bi_2S_3 Nanowire Arrays. *ChemPhysChem* **2007**, 8 (2), 235–240. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600681>.
- (48) Wang, N.; Tang, Y. H.; Zhang, Y. F.; Lee, C. S.; Bello, I.; Lee, S. T. Si Nanowires Grown from Silicon Oxide. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 299 (2), 237–242. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01228-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01228-7).
- (49) Ngo, L. T.; Alméjija, D.; Sader, J. E.; Daly, B.; Petkov, N.; Holmes, J. D.; Erts, D.; Boland, J. J. Ultimate-Strength Germanium Nanowires. *Nano Lett.* **2006**, 6 (12), 2964–2968. <https://doi.org/10.1021/nl0619397>.
- (50) Kumari, L.; Li, W. Z.; Xu, J. M.; Leblanc, R. M.; Wang, D. Z.; Li, Y.; Guo, H.; Zhang, J. Controlled Hydrothermal Synthesis of Zirconium Oxide Nanostructures and Their Optical Properties. *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9 (9), 3874–3880. <https://doi.org/10.1021/cg800711m>.
- (51) Chen, Z.; She, D.; Chen, Q.; Li, Y.; Wu, W. Fabrication of Amorphous Silica Nanowires via Oxygen Plasma Treatment of Polymers on Silicon. *J. Micromechanics Microengineering* **2018**, 28 (2), 024003. <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aa9ec5>.
- (52) Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. Mater.* **2003**, 15 (5), 353–389. <https://doi.org/10.1002/adma.200390087>.
- (53) Choi, Y.-K.; Zhu, J.; Grunes, J.; Bokor, J.; Somorjai, G. A. Fabrication of Sub-10-Nm Silicon Nanowire Arrays by Size Reduction Lithography. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (15), 3340–3343. <https://doi.org/10.1021/jp0222649>.
- (54) Wacaser, B. A.; Dick, K. A.; Johansson, J.; Borgström, M. T.; Deppert, K.; Samuelson, L. Preferential Interface Nucleation: An Expansion of the VLS Growth Mechanism for Nanowires. *Adv. Mater.* **2009**, 21 (2), 153–165. <https://doi.org/10.1002/adma.200800440>.
- (55) Cui, H.; Liu, H.; Wang, J.; Li, X.; Han, F.; Boughton, R. I. Sonochemical Synthesis of Bismuth Selenide Nanobelts at Room Temperature. *J. Cryst. Growth* **2004**, 271 (3–4), 456–461. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.08.015>.

- (56) Wang, D.; Yu, D.; Mo, M.; Liu, X.; Qian, Y. Preparation and Characterization of Wire-like Sb_2Se_3 and Flake-like Bi_2Se_3 Nanocrystals. *J. Cryst. Growth* **2003**, *253*, 445–451. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01019-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01019-4).
- (57) Liu, F.; Liu, M.; Liu, A.; Yang, C.; Chen, C.; Zhang, C.; Bi, D.; Man, B. The Effect of Temperature on Bi_2Se_3 Nanostructures Synthesized via Chemical Vapor Deposition. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26* (6), 3881–3886. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2915-5>.
- (58) Andzane, J.; Kunakova, G.; Charpentier, S.; Hrkac, V.; Kienle, L.; Baitimirova, M.; Bauch, T.; Lombardi, F.; Erts, D. Catalyst-Free Vapour-Solid Technique for Deposition of Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 Nanowires/Nanobelts with Topological Insulator Properties. *Nanoscale* **2015**, *7* (38), 15935–15944. <https://doi.org/10.1039/c5nr04574f>.
- (59) Kunakova, G.; Galletti, L.; Charpentier, S.; Andzane, J.; Erts, D.; Léonard, F.; Spataru, C. D.; Bauch, T.; Lombardi, F. Bulk-Free Topological Insulator Bi_2Se_3 Nanoribbons with Magnetotransport Signatures of Dirac Surface States. *Nanoscale* **2018**, *10* (41), 19595–19602. <https://doi.org/10.1039/C8NR05500A>.
- (60) Zhang, H.; Liu, C.-X.; Qi, X.-L.; Dai, X.; Fang, Z.; Zhang, S.-C. Topological Insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a Single Dirac Cone on the Surface. *Nat. Phys.* **2009**, *5* (6), 438–442. <https://doi.org/10.1038/nphys1270>.
- (61) Kong, D.; Randel, J. C.; Peng, H.; Cha, J. J.; Meister, S.; Lai, K.; Chen, Y.; Shen, Z.-X.; Manoharan, H. C.; Cui, Y. Topological Insulator Nanowires and Nanoribbons. *Nano Lett.* **2010**, *10* (1), 329–333. <https://doi.org/10.1021/nl903663a>.
- (62) Gao, L.; Li, H.; Ren, W.; Wang, G.; Li, H.; Ashalley, E.; Zhong, Z.; Ji, H.; Zhou, Z.; Wu, J.; et al. The High-Yield Growth of Bi_2Se_3 nanostructures via Facile Physical Vapor Deposition. *Vacuum* **2017**, *140*, 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.10.026>.
- (63) Fang, L.; Jia, Y.; Miller, D. J.; Latimer, M. L.; Xiao, Z. L.; Welp, U.; Crabtree, G. W.; Kwok, W. K. Catalyst-Free Growth of Millimeter-Long Topological Insulator Bi_2Se_3 nanoribbons and the Observation of the π -Berry Phase. *Nano Lett.* **2012**, *12* (12), 6164–6169. <https://doi.org/10.1021/nl302989v>.
- (64) Rueckes, T.; Kim, K.; Joselevich, E.; Tseng, G. Y.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. Carbon Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing.

- Science* (80-.). **2000**, 289 (5476), 94–97. <https://doi.org/10.1126/science.289.5476.94>.
- (65) Dequesnes, M.; Rotkin, S. V; Aluru, N. R. Calculation of Pull-in Voltages for Carbon-Nanotube-Based Nanoelectromechanical Switches. *Nanotechnology* **2002**, 13 (1), 120–131. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/13/1/325>.
- (66) Bulashevich, K. A.; Rotkin, S. V. NT Devices: A Microscopic Model. *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* **2002**, 75 (4), 205–209. <https://doi.org/10.1134/1.1475724>.
- (67) *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*; Mittal, K. L., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781119117018>.
- (68) Poncharal, P.; Wang, Z. L.; Ugarte, D.; de Heer WA, W. A. de. Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes. *Science* **1999**, 283 (5407), 1513–1516. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.283.5407.1513>.
- (69) Ding, W.; Calabri, L.; Chen, X.; Kohlhaas, K. M.; Ruoff, R. S. Mechanics of Crystalline Boron Nanowires. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 66 (9), 1109–1121. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.11.030>.
- (70) Szlufarska, I.; Chandross, M.; Carpick, R. W. Recent Advances in Single-Asperity Nanotribology. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2008**, 41 (12), 123001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/12/123001>.
- (71) Carpick, R. W.; Ogletree, D. F.; Salmeron, M. A General Equation for Fitting Contact Area and Friction vs Load Measurements. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 211 (2), 395–400. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.6027>.
- (72) Kim, S. H.; Dugger, M. T. (Michael T. .; Mittal, K. L. *Adhesion Aspects in MEMS-NEMS*; Brill, 2010.
- (73) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press, 1992.
- (74) Maugis, D. *Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids*; Springer Series in Solid-State Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2000; Vol. 130. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04125-3>.
- (75) Mo, Y.; Turner, K. T.; Szlufarska, I. Friction Laws at the Nanoscale. *Nature* **2009**, 457 (7233), 1116–1119. <https://doi.org/10.1038/nature07748>.
- (76) Maugis, D. Adhesion of Spheres: The JKR-DMT Transition Using a Dugdale Model. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, 150 (1), 243–269. <https://doi.org/10.1016/0021->

9797(92)90285-T.

- (77) Zhang, Z.; Yao, K.; Liu, Y.; Jin, C.; Liang, X.; Chen, Q.; Peng, L. M. Quantitative Analysis of Current-Voltage Characteristics of Semiconducting Nanowires: Decoupling of Contact Effects. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (14), 2478–2489. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600475>.
- (78) Ahmed, F.; Choi, M. S.; Liu, X.; Yoo, W. J. Carrier Transport at the Metal-MoS₂ Interface. *Nanoscale* **2015**, *7* (20), 9222–9228. <https://doi.org/10.1039/c5nr01044f>.
- (79) Léonard, F.; Talin, A. A. Electrical Contacts to One- and Two-Dimensional Nanomaterials. *Nature Nanotechnology*. December 27, 2011, pp 773–783. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.196>.
- (80) Ravindra, N. M.; Zhao, J. Fowler-Nordheim Tunneling in Thin SiO₂ Films. *Smart Mater. Struct.* **1992**, *1* (3), 197–201. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/1/3/002>.
- (81) Sasada, T.; Nakakita, Y.; Takenaka, M.; Takagi, S. Surface Orientation Dependence of Interface Properties of GeO₂/Ge Metal-Oxide-Semiconductor Structures Fabricated by Thermal Oxidation. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106* (7), 073716. <https://doi.org/10.1063/1.3234395>.
- (82) Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Daniel Frisbie, C.; Kushmerick, J. G. Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (2), 026801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.026801>.
- (83) Sarker, B. K.; Khondaker, S. I. Thermionic Emission and Tunneling at Carbon Nanotube-Organic Semiconductor Interface. *ACS Nano* **2012**, *6* (6), 4993–4999. <https://doi.org/10.1021/nn300544v>.
- (84) Ferry, D. K.; Goodnick, S. M.; Bird, J. *Transport in Nanostructures*; Cambridge University Press: Cambridge, 2009. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511840463>.
- (85) Sudeep, P. M.; Narayanan, T. N.; Ganesan, A.; Shaijumon, M. M.; Yang, H.; Ozden, S.; Patra, P. K.; Pasquali, M.; Vajtai, R.; Ganguli, S.; et al. Covalently Interconnected Three-Dimensional Graphene Oxide Solids. *ACS Nano* **2013**, *7* (8), 7034–7040. <https://doi.org/10.1021/nn402272u>.
- (86) Zhao, Y.; Hu, C.; Hu, Y.; Cheng, H.; Shi, G.; Qu, L. A Versatile, Ultralight, Nitrogen-Doped Graphene Framework. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51* (45), 11371–11375. <https://doi.org/10.1002/anie.201206554>.

- (87) Zeng, H.; Zhi, C.; Zhang, Z.; Wei, X.; Wang, X.; Guo, W.; Bando, Y.; Golberg, D. "White Graphenes": Boron Nitride Nanoribbons via Boron Nitride Nanotube Unwrapping. *Nano Lett.* **2010**, *10* (12), 5049–5055. <https://doi.org/10.1021/nl103251m>.
- (88) Yin, S.; Niu, Z.; Chen, X. Assembly of Graphene Sheets into 3D Macroscopic Structures. *Small* **2012**, *8* (16), 2458–2463. <https://doi.org/10.1002/sml.201102614>.
- (89) Worsley, M. A.; Kucheyev, S. O.; Mason, H. E.; Merrill, M. D.; Mayer, B. P.; Lewicki, J.; Valdez, C. A.; Suss, M. E.; Stadermann, M.; Pauzauskie, P. J.; et al. Mechanically Robust 3D Graphene Macroassembly with High Surface Area. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (67), 8428. <https://doi.org/10.1039/c2cc33979j>.
- (90) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (3), 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- (91) Sun, H.; Xu, Z.; Gao, C. Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (18), 2554–2560. <https://doi.org/10.1002/adma.201204576>.
- (92) Nardecchia, S.; Carriazo, D.; Ferrer, M. L.; Gutiérrez, M. C.; del Monte, F. Three Dimensional Macroporous Architectures and Aerogels Built of Carbon Nanotubes and/or Graphene: Synthesis and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (2), 794–830. <https://doi.org/10.1039/C2CS35353A>.
- (93) Schuchardt, A.; Braniste, T.; Mishra, Y. K.; Deng, M.; Mecklenburg, M.; Stevens-Kalceff, M. A.; Raevschi, S.; Schulte, K.; Kienle, L.; Adelung, R.; et al. Three-Dimensional Aerographite-GaN Hybrid Networks: Single Step Fabrication of Porous and Mechanically Flexible Materials for Multifunctional Applications. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 8839. <https://doi.org/10.1038/srep08839>.
- (94) Kim, K. H.; Oh, Y.; Islam, M. F. Graphene Coating Makes Carbon Nanotube Aerogels Superelastic and Resistant to Fatigue. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7* (9), 562–566. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.118>.
- (95) Lin, Z.; Gui, X.; Gan, Q.; Chen, W.; Cheng, X.; Liu, M.; Zhu, Y.; Yang, Y.; Cao, A.; Tang, Z. In-Situ Welding Carbon Nanotubes into a Porous Solid with Super-High Compressive Strength and Fatigue Resistance. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 11336. <https://doi.org/10.1038/srep11336>.
- (96) Hashim, D. P.; Narayanan, N. T.; Romo-Herrera, J. M.; Cullen, D. A.; Hahm, M. G.; Lezzi,

- P.; Suttle, J. R.; Kelkhoff, D.; Muñoz-Sandoval, E.; Ganguli, S.; et al. Covalently Bonded Three-Dimensional Carbon Nanotube Solids via Boron Induced Nanojunctions. *Sci. Rep.* **2012**, *2* (1), 363. <https://doi.org/10.1038/srep00363>.
- (97) Liu, Z.; Xu, K.; She, P.; Yin, S.; Zhu, X.; Sun, H. Self-Assembly of 2D MnO₂ Nanosheets into High-Purity Aerogels with Ultralow Density. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (3), 1926–1932. <https://doi.org/10.1039/C5SC03217B>.
- (98) Phokharatkul, D.; Wisitsoraat, A.; Lomas, T.; Tuantranont, A. 3D Hollow Carbon Nanotetrapods Synthesized by Three-Step Vapor Phase Transport. *Carbon N. Y.* **2014**, *80*, 325–338. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.071>.
- (99) Strubel, P.; Thieme, S.; Biemelt, T.; Helmer, A.; Oschatz, M.; Brückner, J.; Althues, H.; Kaskel, S. ZnO Hard Templating for Synthesis of Hierarchical Porous Carbons with Tailored Porosity and High Performance in Lithium-Sulfur Battery. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (2), 287–297. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402768>.
- (100) Zhong, Z.; Wang, D.; Cui, Y.; Bockrath, M. W.; Lieber, C. M. Nanowire Crossbar Arrays as Address Decoders for Integrated Nanosystems. *Science (80-.)*. **2003**, *302* (5649), 1377–1379. <https://doi.org/10.1126/science.1090899>.
- (101) Gao, A.; Lu, N.; Dai, P.; Fan, C.; Wang, Y.; Li, T. Direct Ultrasensitive Electrical Detection of Prostate Cancer Biomarkers with CMOS-Compatible n- and p-Type Silicon Nanowire Sensor Arrays. *Nanoscale* **2014**, *6* (21), 13036–13042. <https://doi.org/10.1039/C4NR03210A>.
- (102) Zheng, G.; Patolsky, F.; Cui, Y.; Wang, W. U.; Lieber, C. M. Multiplexed Electrical Detection of Cancer Markers with Nanowire Sensor Arrays. *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23* (10), 1294–1301. <https://doi.org/10.1038/nbt1138>.
- (103) Gao, X. P. A.; Zheng, G.; Lieber, C. M. Subthreshold Regime Has the Optimal Sensitivity for Nanowire FET Biosensors. *Nano Lett.* **2010**, *10* (2), 547–552. <https://doi.org/10.1021/nl9034219>.
- (104) Rau, H. Range of Homogeneity and Defect Model for Bi₂S₃. *J. Phys. Chem. Solids* **1981**, *42* (4), 257–262. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(81\)90137-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(81)90137-2).
- (105) Yang, X.; Tian, S.; Li, R.; Wang, W.; Zhou, S. Use of Single-Crystalline Bi₂S₃ nanowires as Room Temperature Ethanol Sensor Synthesized by Hydrothermal Approach. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *241*, 210–216. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.074>.

- (106) Cademartiri, L.; Scotognella, F.; O'Brien, P. G.; Lotsch, B. V.; Thomson, J.; Petrov, S.; Kherani, N. P.; Ozin, G. A. Cross-Linking Bi₂S₃ Ultrathin Nanowires: A Platform for Nanostructure Formation and Biomolecule Detection. *Nano Lett.* **2009**, *9* (4), 1482–1486. <https://doi.org/10.1021/nl803417v>.
- (107) Schricker, A. D.; Sigman, M. B.; Korgel, B. A. Electrical Transport, Meyer–Neldel Rule and Oxygen Sensitivity of Bi₂S₃ Nanowires. *Nanotechnology* **2005**, *16* (7), S508–S513. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/7/027>.
- (108) Yao, K.; Gong, W. W.; Hu, Y. F.; Liang, X. L.; Chen, Q.; Peng, L.-M. Individual Bi₂S₃ Nanowire-Based Room-Temperature H₂ Sensor. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (23), 8721–8724. <https://doi.org/10.1021/jp8022293>.
- (109) Masuda, H.; Satoh, M. Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, L126–L129. <https://doi.org/10.1143/JJAP.35.L126>.
- (110) Nielsch, K.; Choi, J.; Schwirn, K.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U. Self-Ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule. *Nano Lett.* **2002**, *2* (7), 677–680. <https://doi.org/10.1021/nl025537k>.
- (111) Malinovskis, U.; Poplausks, R.; Apsite, I.; Meija, R.; Prikulis, J.; Lombardi, F.; Erts, D. Ultrathin Anodic Aluminum Oxide Membranes for Production of Dense Sub-20 Nm Nanoparticle Arrays. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (16), 8685–8690. <https://doi.org/10.1021/jp412689y>.
- (112) Livshits, A. I.; Jasulaneca, L.; Kosmaca, J.; Meija, R.; Holmes, J. D.; Erts, D. Extra Tension at Electrode-Nanowire Adhesive Contacts in Nano-Electromechanical Devices. *Eur. J. Mech. A/Solids* **2017**, *66*, 412–422. <https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2017.08.009>.
- (113) Qin, Q.; Xu, F.; Cao, Y.; Ro, P. I.; Zhu, Y. Measuring True Young's Modulus of a Cantilevered Nanowire: Effect of Clamping on Resonance Frequency. *Small* **2012**, *8* (16), 2571–2576.
- (114) Kunakova, G. Elektronu Transports Bismuta Halkogenīdu Nanovadu Virsmas Slānī Un Tilpumā, University of Latvia, 2015.
- (115) Jasulaneca, L.; Meija, R.; Livshits, A. I.; Prikulis, J.; Biswas, S.; Holmes, J. D.; Erts, D. Determination of Young's Modulus of Sb₂S₃ nanowires by in Situ Resonance and

- Bending Methods. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7* (1), 278–283.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.7.25>.
- (116) Kosmaca, J. Resonance Application for Characterization of Nanomaterials and Nanoelectromechanical Systems (NEMS), University of Latvia, 2018.
- (117) Liu, B.; Xie, W.; Li, H.; Wang, Y.; Cai, D.; Wang, D.; Wang, L.; Liu, Y.; Li, Q.; Wang, T. Surrounding Sensitive Electronic Properties of Bi₂Te₃ Nanoplates—Potential Sensing Applications of Topological Insulators. *Sci. Rep.* **2015**, *4* (1), 4639.
<https://doi.org/10.1038/srep04639>.
- (118) Hanrath, T.; Korgel, B. A. Influence of Surface States on Electron Transport through Intrinsic Ge Nanowires. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (12), 5518–5524.
<https://doi.org/10.1021/jp044491b>.
- (119) Gu, G.; Burghard, M.; Kim, G. T.; Düsberg, G. S.; Chiu, P. W.; Krstic, V.; Roth, S.; Han, W. Q. Growth and Electrical Transport of Germanium Nanowires. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90* (11), 5747–5751. <https://doi.org/10.1063/1.1413495>.
- (120) Erts, D.; Polyakov, B.; Daly, B.; Morris, M. A.; Ellingboe, S.; Boland, J.; Holmes, J. D. High Density Germanium Nanowire Assemblies: Contact Challenges and Electrical Characterization. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (2), 820–826.
<https://doi.org/10.1021/jp055309p>.
- (121) Maksud, M.; Yoo, J.; Harris, C. T.; Palapati, N. K. R.; Subramanian, A. Young's Modulus of [111] Germanium Nanowires. *APL Mater.* **2015**, *3* (11), 116101.
<https://doi.org/10.1063/1.4935060>.
- (122) Strobel, J.; Ghimpu, L.; Postica, V.; Lupan, O.; Zapf, M.; Schönherr, S.; Röder, R.; Ronning, C.; Schütt, F.; Mishra, Y. K.; et al. Improving Gas Sensing by CdTe Decoration of Individual Aerographite Microtubes. *Nanotechnology* **2019**, *30* (6), 065501.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaf0e7>.
- (123) Lupan, O.; Postica, V.; Mecklenburg, M.; Schulte, K.; Mishra, Y. K.; Fiedler, B.; Adelung, R. Low Powered, Tunable and Ultra-Light Aerographite Sensor for Climate Relevant Gas Monitoring. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (42), 16723–16730.
<https://doi.org/10.1039/C6TA05347E>.
- (124) Venables, J. A.; Spiller, G. D. T.; Hanbücken, M. Nucleation and Growth of Thin Films. *Rep. Prog. Phys.* **1984**, *47*, 399–459.

- (125) Jie, J.; Wang, G.; Wang, Q.; Chen, Y.; Han, X.; Wang, X.; Hou, J. G. Synthesis and Characterization of Aligned ZnO Nanorods on Porous Aluminum Oxide Template. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (32), 11976–11980. <https://doi.org/10.1021/jp048974r>.
- (126) Sze, S. M.; Ng, K. K. *Physics_of_Semiconductor_Devices_3th.Pdf*; 2007.
- (127) Moontragoon, P.; Ikonić, Z.; Harrison, P. Band Structure Calculations of Si-Ge-Sn Alloys: Achieving Direct Band Gap Materials. *Semicond. Sci. Technol.* **2007**, *22* (7), 742–748. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/22/7/012>.
- (128) Doherty, J.; Biswas, S.; Saladukha, D.; Ramasse, Q.; Bhattacharya, T. S.; Singha, A.; Ochalski, T. J.; Holmes, J. D. Influence of Growth Kinetics on Sn Incorporation in Direct Band Gap $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Nanowires. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (32), 8738–8750. <https://doi.org/10.1039/c8tc02423e>.
- (129) Mukhopadhyay, B.; Sen, G.; Basu, R.; Mukhopadhyay, S.; Basu, P. K. Prediction of Large Enhancement of Electron Mobility in Direct Gap $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Alloy. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2017**, *254* (11), 1700244. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700244>.
- (130) Sistani, M.; Seifner, M. S.; Bartmann, M. G.; Smoliner, J.; Lugstein, A.; Barth, S. Electrical Characterization and Examination of Temperature-Induced Degradation of Metastable $\text{Ge}_{0.81}\text{Sn}_{0.19}$ Nanowires. *Nanoscale* **2018**, *10* (41), 19443–19449. <https://doi.org/10.1039/C8NR05296D>.
- (131) Hill, R. *The Mathematical Theory of Plasticity*; Clarendon Press, 1998.
- (132) Falvo, M. R.; Clary, G. J.; Taylor, R. M.; Chi, V.; Brooks, F. P.; Washburn, S.; Superfine, R. Bending and Buckling of Carbon Nanotubes under Large Strain. *Nature* **1997**, *389* (6651), 582–584. <https://doi.org/10.1038/39282>.
- (133) Cao, G.; Chen, X. Buckling of Single-Walled Carbon Nanotubes upon Bending: Molecular Dynamics Simulations and Finite Element Method. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (15), 155435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.155435>.
- (134) Yakobson, B. I.; Brabec, C. J.; Bernholc, J. Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76* (14), 2511–2514. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.2511>.
- (135) Gere, J. M.; Timoshenko, S. *Mechanics of Materials*; PWS Pub Co, 1997.
- (136) Hummelgård, M.; Zhang, R.; Carlberg, T.; Vengust, D.; Dvorsek, D.; Mihailovic, D.; Olin,

- H. Nanowire Transformation and Annealing by Joule Heating. *Nanotechnology* **2010**, *21* (16), 165704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/16/165704>.
- (137) Erts, D.; Löhmus, A.; Löhmus, R.; Olin, H.; Pokropivny, A. V.; Ryen, L.; Svensson, K. Force Interactions and Adhesion of Gold Contacts Using a Combined Atomic Force Microscope and Transmission Electron Microscope. In *Applied Surface Science*; 2002; Vol. 188, pp 460–466. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00933-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00933-3).
- (138) Tohmyoh, H.; Fukui, S. Self-Completed Joule Heat Welding of Ultrathin Pt Wires. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *80* (15), 155403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155403>.
- (139) Tan, Y.; Wang, Y. G. Current Density-Sensitive Welding of a Semiconductor Nanowire to a Metal Electrode. *Chinese Phys. Lett.* **2013**, *30* (1), 017901. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/30/1/017901>.