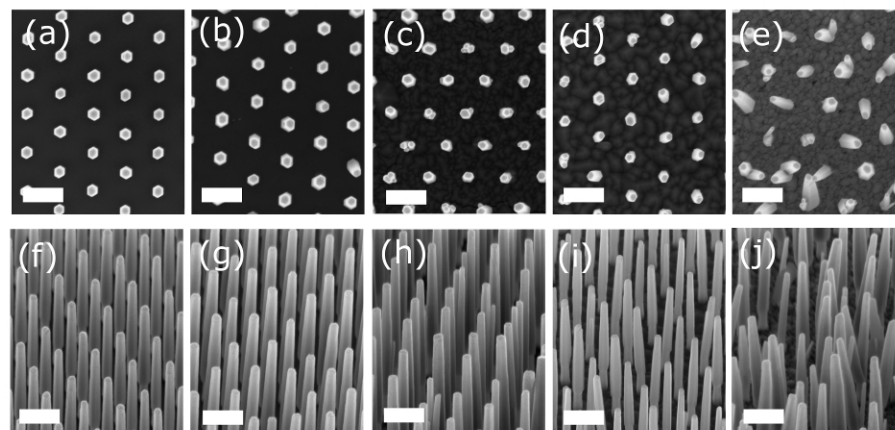


A szerződött munkánkban célul tűztük ki vékony (< 30 nm) és hosszú ZnO nanoszálak szintézisének kidolgozását alacsony hőmérsékletű, olcsó, nagy volumenűvé tehető vizes kémiai módszerrel. Ehhez nélkülözhetetlen a növesztési paramétereknek a nanoszál morfológiára, szerkezetére gyakorolt hatásának vizsgálata. A lokalizált nanoszálnövesztés módjának keresése szintén szerepelt a tervünkben. Feladatul szabtuk a növesztett szálak kontaktálási módszerének kidolgozását. Végül, célul tűztük ki az elkészült eszközökön a szál rákötött bioreceptorokkal való vezetési modulálásának tanulmányozását.

1. Magréteg hatása növesztésben

Megvizsgáltuk a különböző fajtájú magrétegek hatását a vizes kémiai eljárással növesztett ZnO nanoszálak rendezettségére, ill. méretbeli homogenitására (hossz, átmérő, ill. átmérő változása a szál mentén). Az átláthatóság és az összehasonlítás megkönnyítése céljából a nanoszálakat szeparáltan növesztettük a magréteget lefedő, vékony (300 nm) poly(methyl methacrylate) (PMMA) filmben elektronnyalábos litográfiával kialakított, periodikusan elhelyezkedő nukleációablakokon keresztül. A téremissziós pásztázó elektronmikroszkópos (FESEM) és röntgen diffrakciós (XRD) vizsgálatok azt mutatták, hogy mindegyik esetben a szálak vertikálisan, a ZnO *c*-kristálytengely irányában nőttek. Azonban rendezettségben, méretbeli homogenitásban azok a szálak a legjobbak, amelyek az egykristályos ZnO-n, vagy zafírra impulzus lézerrel (PLD) leválasztott ZnO magrétegen nőttek. Ennek az az oka, hogy a ZnO magkristály ugyanaz és egész minta területére terjed, ugyanis, az utóbbi esetben a ZnO magréteg epitaxiálisan nőtt a zafírra közel azonos rácsállandójuk miatt. Ennek köszönhetően még a nanoszálak síkkristály iránya is azonosak, azaz a szálak tetejének hatszöges szimmetriája is egybe esnek. Ezzel szemben, az <111> Si-ra és Pt-ra PLD-vel leválasztott ill. <100> Si-ra magnetronnal porlasztott ZnO réteg textúrással rendelkezik, ahogy a XRD mérés mutatja. Magkristályaik mérete az Atomerő Mikroszkópos (AFM) mérés szerint kisebb, mint a nukleációablak, és a minta normális irányához képest szórást mutat a *c*- kristálytengelyük iránya, aminek következtében a növesztett szálaknak rosszabb a vertikális rendezettsége, ill. több, kisebb átmérőjű szál is nőtt egy-egy nukleációablakban. Emellett a méretbeli homogenitásuk is rosszabb az előzőekéhez képest [1].

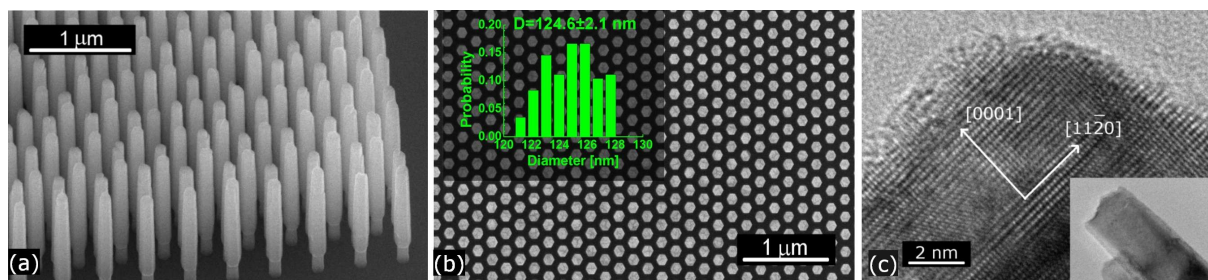


1. ábra Téremissziós pásztázó elektronmikroszkópos (FESEM) felvételek felülről (felső sor) illetve bedöntve (alsó sor) a különböző magrétegen növesztett nanoszálakról. A magréteg egykristályos ZnO (a,f); impulzus lézerrel <0001> zafírra leválasztott ZnO (b,g); <111> Si-ra (c,h); Pt/zafírra impulzus lézerrel leválasztott ZnO (d,i), illetve <100> Si-ra magnetronos reaktív porlasztással leválasztott ZnO vékony réteg (e,j). A skála hossza 500 nm.

Míg a magréteg struktúrája erősen befolyásolja a növesztett szálak minőségét, rendezettségét, illetve mérethomogenitását, a PLD-vel zafírra leválasztott, de különböző felületi durvasággal rendelkező ZnO magrétegekkel kimutattuk, hogy a magréteg felületi durvaságának alig van hatása a szálak e paramétereire. Így a kiinduló magréteg adott kristályminőségének kiválasztásával tudjuk kontrolálni a növesztendő szálak minőségét, ami rugalmas széles választási lehetőséget kínál a ZnO nanoszálak növesztésére attól függően, hogy az alkalmazás követelte minőség vagy olcsóság a döntő, vagy kettőnek kompromisszuma [1].

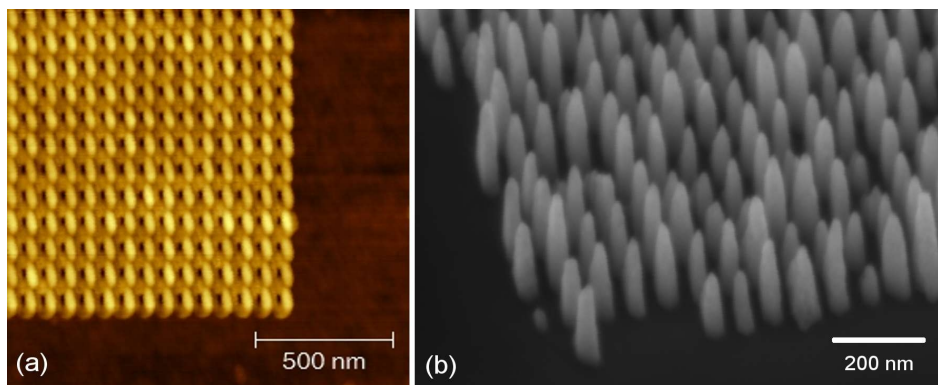
2. Nanoszálak lokalizált növesztése

Megmutattuk, hogy elektronnyalábbal litografált PMMA réteggel a nanoszál növesztése lokalizálható. Az ilyen módon növesztett nanoszál vastagsága inkább a nukleációablak méretétől függ, semmint a növekedési kinetikától, így a nukleációablak méretével szabályozható a szálvastagság. Azonban az ablakméret csökkentésnek az elektron anyagban történő szóródása szab határt. Az elektronnyalábos litográfiával a legkisebb szálvastagságot 90 nm körülre sikerült elérnünk. Azt is megfigyeltük, hogy nemcsak a nukleációablakok méretével, hanem azoknak geometriai elrendezésével (pl., hatszögesen vagy háromszögesen stb.) is be lehet állítani a szál vastagságát (90-170 nm között), illetve a hosszúságát (0.5 – 2.5 μm között) [1,2,4].



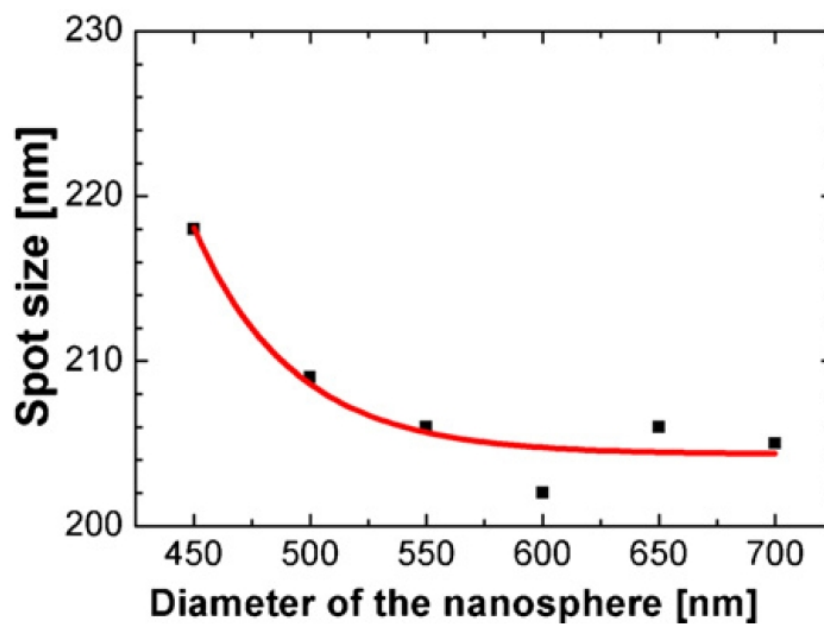
2. ábra: Bedöntötve (a) és felülről (b) készített FESEM illetve TEM (c) felvételek a lokalizáltan növesztett nanoszálakról. A TEM kép mutatja a szál egykristályoságát $\langle 0001 \rangle$ hosszanti iránnyal

A szálvastagság további csökkentése érdekében még kisebb nukleációablakot alakítottunk ki nagyon vékony PMMA rétegen AFM segítségével. Optimalizált PMMA vastagsággal (kb. 17 nm) és tübenyomódással (100 nm) sikerült 30-40 nm átmérőjű, lokalizált szálakat növesztenünk [4].

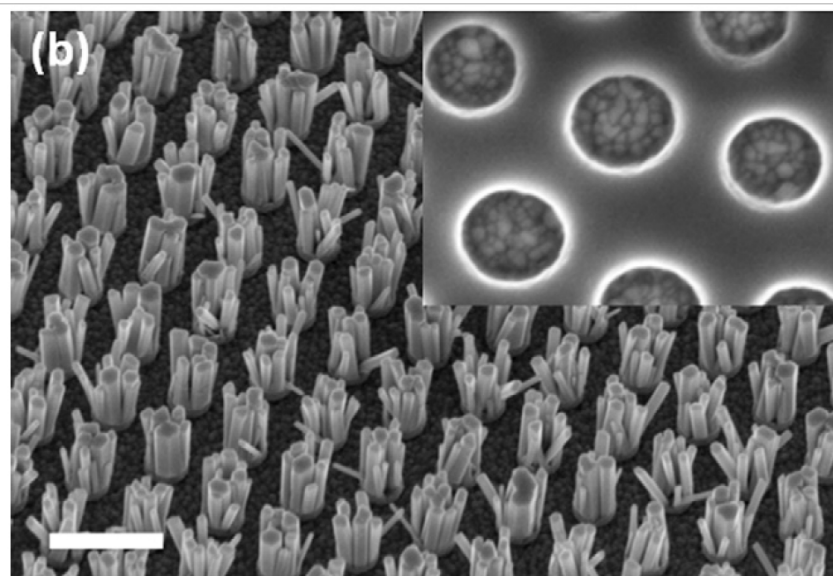


3. ábra: AFM kép az AFM-pal nanolitografált nukleációablakokról (a) és FESEM felvétel az onnan növesztett nanoszálakról (b)

Bevezettük a viszonylag olcsó és nagy volumenű eljárásként az un. nanogömb fotolitográfiát a periodikusan elhelyezkedő nukleációablakok kialakítására fotoreziszt rétegben. Ennek az a lényege, hogy polisztirol vagy szilícium-oxid nanogömbök egy, Langmuir-Blodgett technikával a fotorezisztre elhelyezett monorétegével fókuszáljuk az UV fényt a gömb alatti, leendő nukleációablakokra, ezáltal exponálva azt a területet. Mind az időtartománybeli véges differenciák (Finite-Diference Time-Domain - FDTD) módszerével elvégzett szimulációval, mind pedig kísérletileg kimutattuk, hogy a módszer igazán hatásos és megbízható, amikor a gömbök átlagos mérete nagyobb, mint a litográfiai fény hullámhossza [3].



4. ábra FDTD módszerrel szimulált fókuszált fényfolt méretváltozása a nanogömb méretének függvényében. A piros vonal csak a követés megkönnyítésére van.

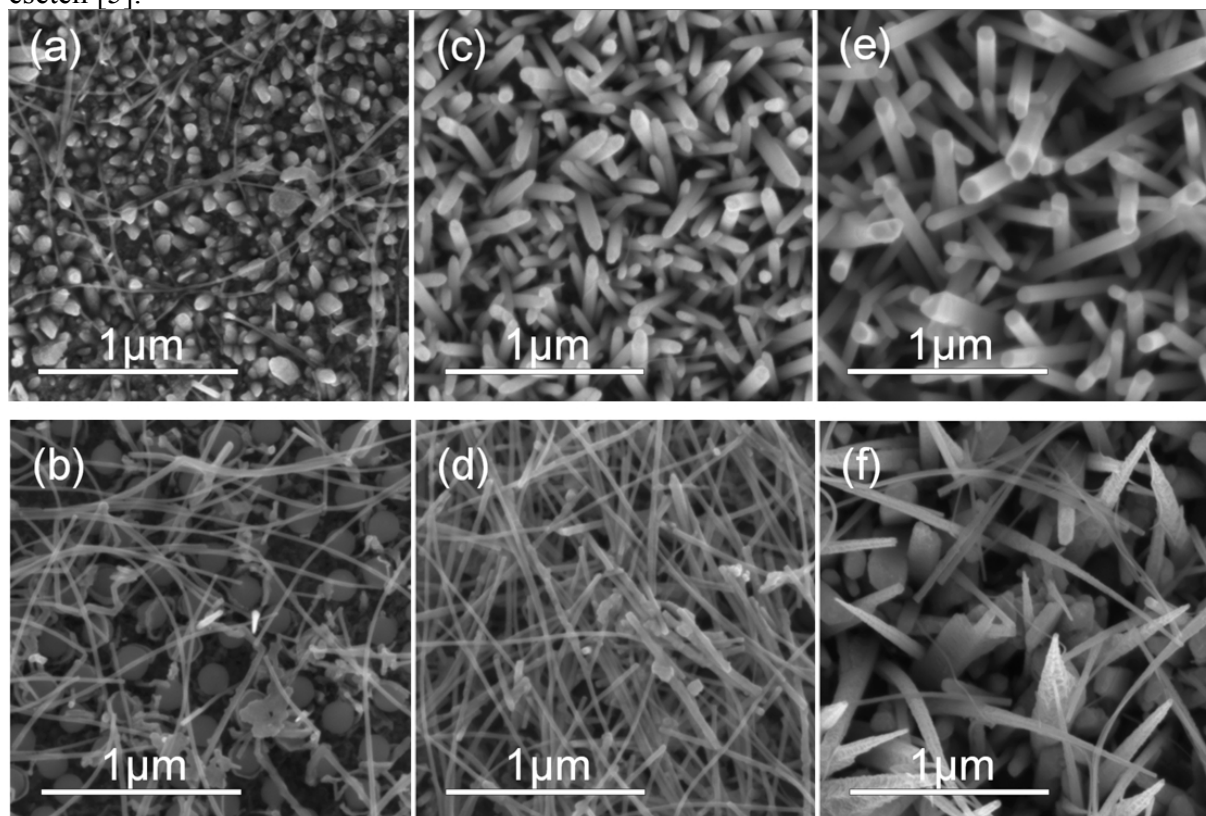


5. ábra FESEM felvétel a porlasztott ZnO magrétegről a nanogömbös litográfált nukleációs ablakon keresztül növesztett nanoszálcsokokról. A betétábra mutatja a növesztés előtti nucleációablakokat. A skála hossza $1\mu\text{m}$.

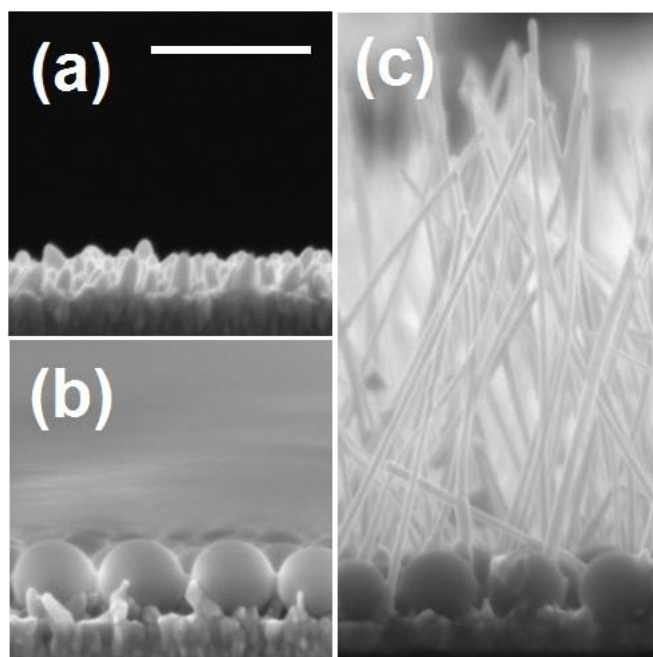
Érdekes módon a szimulációs eredményünk azt mutatta, hogy a fotorezisztbe fókuszált fényfolt mérete alig függ a gömb méretétől, ami mintegy „öngyógyítóan” korrigálja a monorétegben lévő gömbök méretének szórását, azaz végeredményként kapott nukleációablakoknak jobb a méretszórása, mint az alkalmazott monorétegben a nanogömböké. Ezt kísérleti eredménnyel is sikerült igazolnunk. Bár az ablakok valóságos mérete a gömb fókuszáló hatása miatt kisebb a gömb átmérőjénél, még így is igen nagy (kb. 380 nm). Ennek következtében vastag ZnO rudak nőttek lokalizáltan az egykristályos ZnO hordozón. A probléma enyhítésére porlasztott ZnO magréteget alkalmaztunk, így kisebb magkristálytól indulhat a növény. Ennek eredményképpen több, vékonyabb szál nőtt ki a szabályosan elhelyezkedő ablakokból [3].

3. Nanoszál növesztésének optimalizálása

Kimutattuk, hogy az általunk alkalmazott nedves kémiai növesztésben, ahol azonos mennyiségű cink-nitrát és hexamin vizes oldatát használjuk, a prekursor koncentrációjának csökkentésével a nanoszál vastagsága csökkenthető. Azonban kis koncentráció esetén (néhány tized mM) a vékony szálak sűrűsége sokkal kisebb, mint a vastag szálaké nagy koncentráció esetén [5].

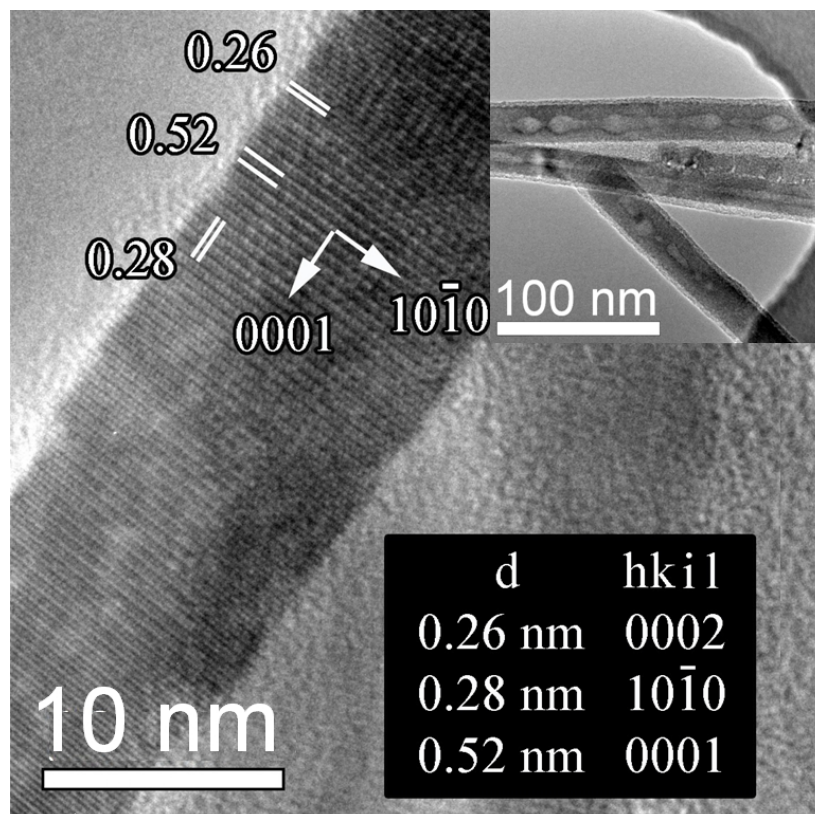


6. ábra Téremissziós pásztázó elektronmikroszkópos (FESEM) felvételek a nanogolyók monorétege nélkül (felső sor) illetve azzal borított ZnO magrétegen (alsó sor) növesztett nanoszálakról. A prekursor-koncentráció: 1 mM (a,b); 5 mM (c,d); 20 mM (e,f).



7. ábra Keresztmetszeti FESEM felvétel a kialakuló nanoszálakról a növesztés elején. 2 órás, nanogolyók monorétege nélkül (a). 2 órás, nanogolyók monoréteggel (b). 4 órás nanogolyók monoréteggel (c). A skála hossza 500 nm.

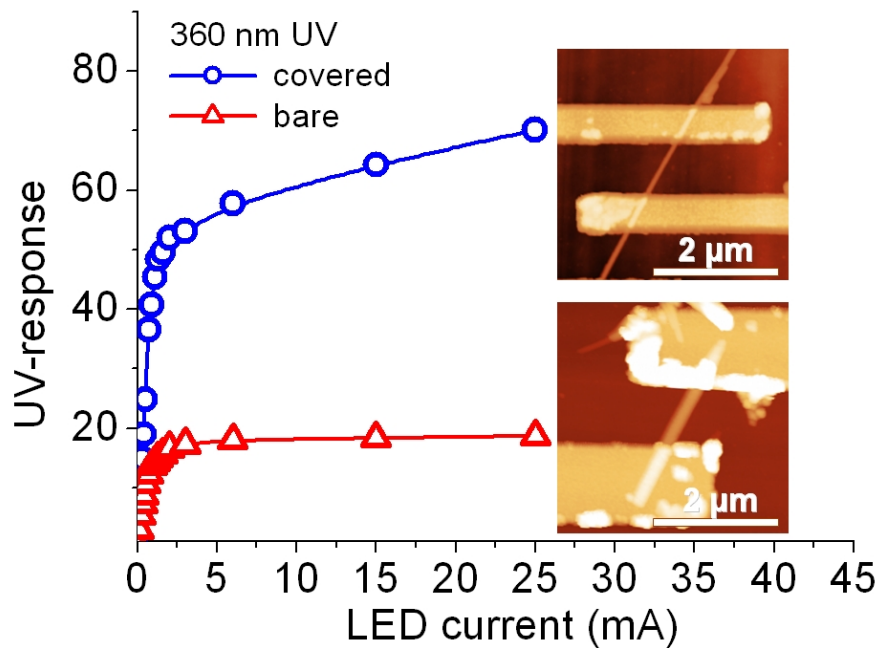
A fenti megfigyelés alapján nehéz vékony, de hosszú nanoszálakat növesztetni, hiszen vékony nanoszál szintéziséhez alacsony koncentráció kell, miközben sűrűn, hosszú nanoszál növesztésének feltétele a magas koncentráció (Megjegyezzük, hogy az irodalomban próbálkoztak a több lépcsős növesztésével is. Ilyen esetben azonban a szál vastagsága is nő, amelynek következtében a szál oldalaránya (aspect-ratio) nem javul, sőt néhány esetben romlott). Újszerű eljárással sikerült megoldanunk az említett dilemmát: a magréteget borító szilícium-oxid nanogömb monorétegének alkalmazásával a szál viszonylagos hossza nagyságrenddel növelhető. Ebben az esetben csak vékony egykristályos szálak (15-30 nm) nőttek, amelyek legtöbbször csöves szerkezetűek. Ilyen szálak sűrűsége is nagyobb, mint azoké a vékony szálaké, amelyek kis prekursor koncentrációjú oldatban, nanogömb réteg nélkül keletkeztek. Az általunk vizsgált tartományban (250 - 450 nm) a szilika golyó mérete alig befolyásolja a szálnövést. Az egymáshoz sorosan helyezkedő nanogömbökből álló réteg szerepe az alattuk levő, kristálymagokhoz közeli tartományban a koncentráció alacsony szinten való tartása lehet, ami kedvező a vékony szál kialakulásához. E tartományon túl pedig magas maradt a prekursor koncentrációja, amely a kialakult vékony szálak további gyors növekedését teszi lehetővé. Azonban azt is megfigyeltük, hogy a golyóréteg csak közepes koncentrációig (<5 mM) hatásos. Valószínűleg töményebb oldatok esetén a golyóréteg már nem képes tartani a túl nagy koncentráció gradienst. Az így növesztett vékony, egykristályos nanoszálak hossza a növesztési időtől és magrétegtől függően akár a 5-7 μm -t is elérhetik, és így akár többelektródás egyedi eszközök készítésére is alkalmasak. E szálak fajlagos felülete nagy, nemcsak kis átmérőjük, hanem a csőszerű szerkezete miatt is, ami fontos a nanoszál elektromos modulálhatósága szempontjából [5].



8. ábra Rácsfelbontású TEM felvétel az egykristályos nanoszálról. Csőszerű nanoszálak konvencionális TEM képe látható a betétábrán.

4. Egyedi nanoszál kontaktálása

Megfigyeltük egyedi nanoszál kontaktusának kialakítása során, hogy az elektronnyalábos litográfiai eljárásban használt előhívó maróhatást mutatott a ZnO nanoszálakkal szemben, ami kifejezetten kritikus a nagyon vékony ($d \leq 30$ nm) szálaknál. Ez egyben magyarázatot is ad arra, hogy eddig miért nem készítették még a miénkhez hasonló vizes kémiai eljárással növesztett, vékony ZnO nanoszálra kontaktust. A PMMA rétegre standard értéknél alacsonyabb polimerizálási hőmérsékletet, ill. nagyobb elektron dózist alkalmazva próbáltuk csökkenteni az előhívás idejét, azaz minimalizáljuk az időablakot, amely alatt az előhívó érintkezhet a nanoszállal. Optimális paraméterekkel (70 °C, 5 perc hőkezelés, 8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ exponálási dózis) az időablakot sikerült leszorítanunk 45 másodpercről 2 másodpercre, amely alatt előhívódott az 530 nm vastagságú PMMA réteg és a nanoszál ép marad. Ezzel elsőként sikerült nekünk kontaktálni a vizes kémiai módszerrel növesztett vékony ZnO szálat [5].



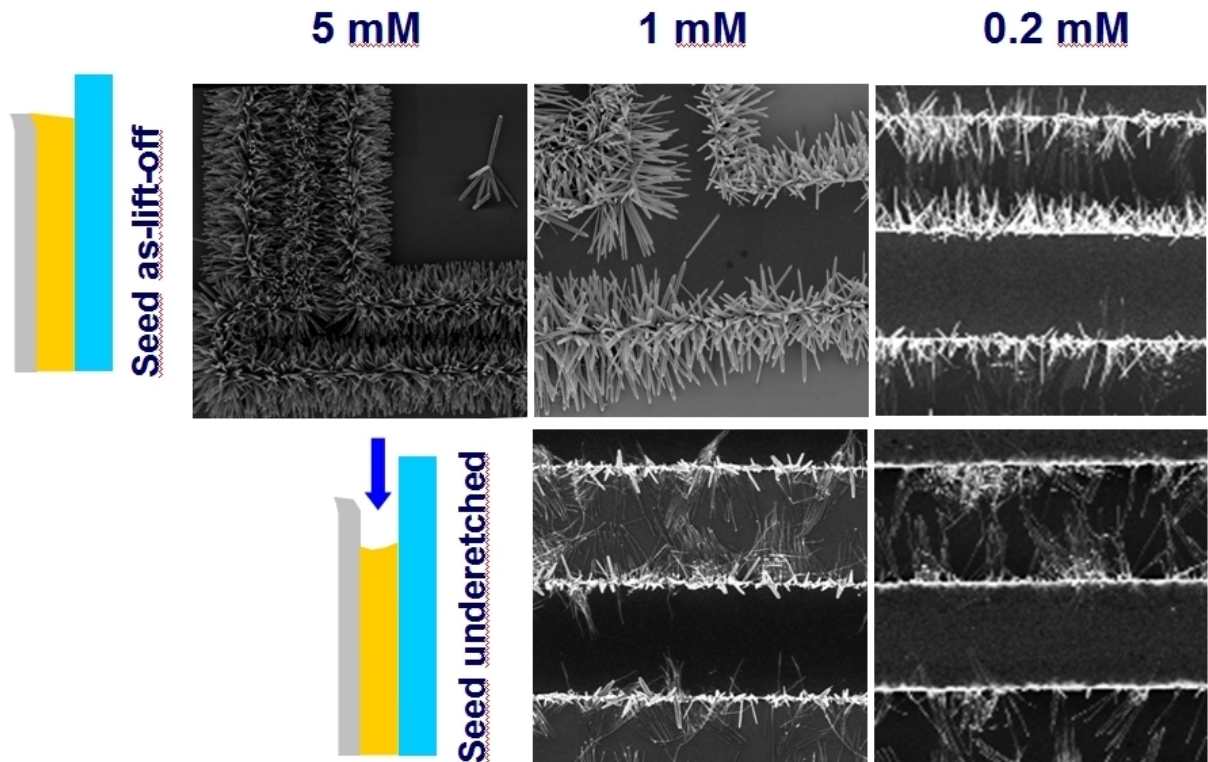
9. ábra Kontaktált szálak UV válasza az UV LED áramának függvényében. $U_{szál} = 0.5 V$. Kék: nanogolyós monoréteggel növesztett szál; piros: nanogolyós monoréteg nélküli. A betétábrák a görbéknek megfelelően mutatják a kontaktált nanoszálak AFM képét.

A kontaktált nanoszálak UV gerjesztésével kimutattuk, hogy a nanogömbös réteggel növesztett szálnak jobb a modulálhatósági hatásfoka, mint a csupasz ZnO magrétegen - azonos paraméterek mellett - növesztett szálaké. Ennek az a magyarázata, hogy az előbbi vékonyabb, azaz nagyobb a felület/térfogat aránya (fajlagos felülete). Levegőben történő UV gerjesztésnél nem csak a fotoáram növeli a nanoszálban az áramot, hanem a szál felületén lévő oxigén UV fény általi deszorpciója is, amelynek hatása arányos a szál fajlagos felületével [5].

5. Horizontális nanoszálak szelektív növesztése, kontaktálása

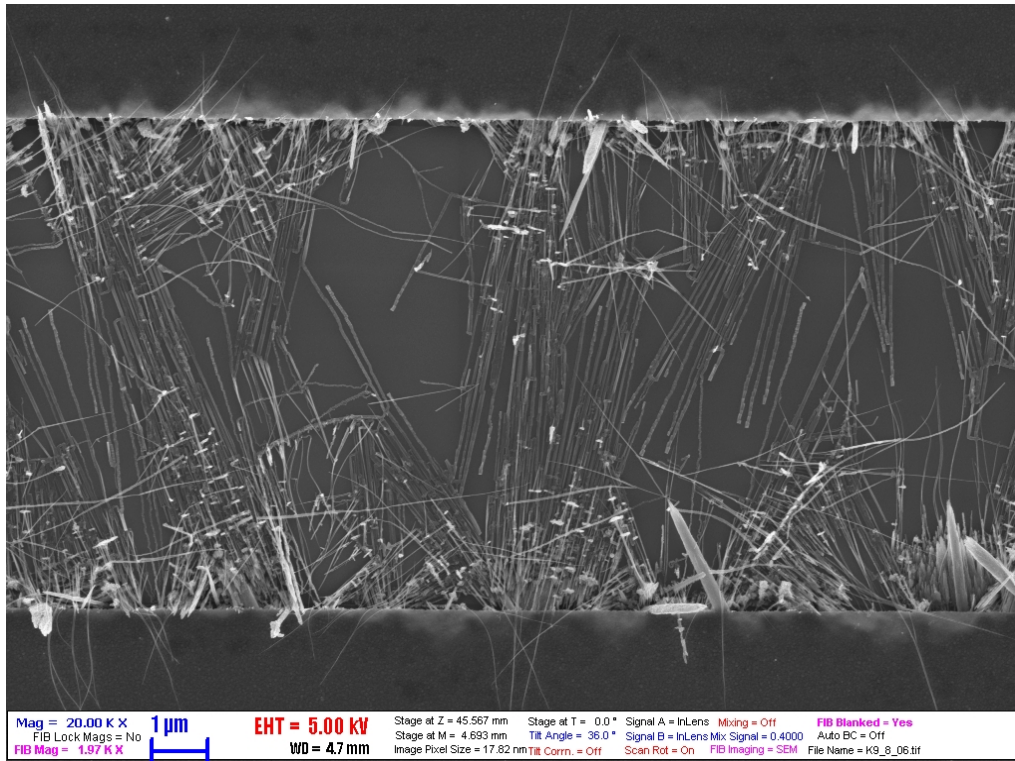
Új megközelítést alkalmaztunk a nanoszál alapú eszköz készítésében: nem a növesztett szálat keresve/kívánt helyre pozicionálva kontaktáljuk, ami időigényes, bonyolult és alacsony kihozatalú eljárás, hanem a kívánt helyen előzőleg kialakított kontaktusról növesztjük a nanoszálakat. Így a szál lokalizálását és kontaktálását egy lépésben oldottuk meg. Ezzel a megközelítéssel lehetővé tettük a nanoszál alapú eszközök nagy volumenű előállítását [6].

A ZnO magrétegen elhelyezkedő kontaktusrendszer fémének megfelelő kiválasztásával (a mi esetünkben Cr) tudtuk megakadályozni a szokásos vertikális nanoszál növéstét a magréteg tetejéről. Azt azonban megfigyeltük, hogy a kontaktus szélén, a Cr réteg tökéletlen fedése miatt még nőhet függőleges szál. A nem kívánt vertikális nanoszálak kialakulásának arányát a magréteg széleinek alámarásával sikerült minimalizálnunk [6].



10. ábra Króm fedőrétegnek és ZnO magréteg alámarásának hatása a vertikális nanoszálak növéseire különböző prekursor koncentráció esetén.

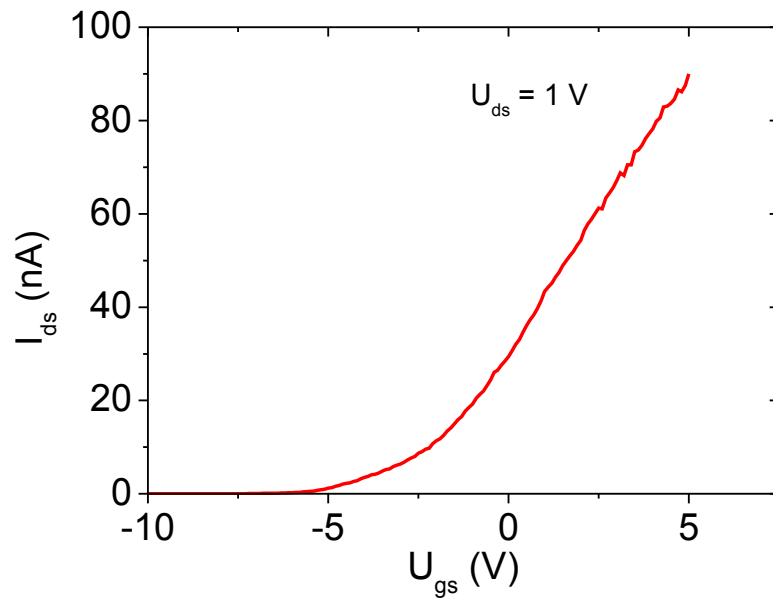
A vertikális növekedést akadályozó fenti technikát kombinálva az előzőleg megfigyelt koncentráció – szálvastagság összefüggéssel sikerült viszonylag alacsony hőmérsékleten, kis koncentrációjú oldattal vékony, horizontális nanoszálakat növeszteni. A szálak a magréteg oldaláról nőttek ki, és képesek elektromos összekötést biztosítani az egymástól több mikrométerre helyezkedő elektródák között. A horizontális ZnO nanoszálak sikeres lokalizált növesztése nagymértékben segíti elő a nanoszál integrálását a planáris IC technológiába [6].



11. ábra FESEM felvétel az elektrodákról növesztett, horizontális nanoszálakról. A felső illetve alsó sáv a króm elektróda

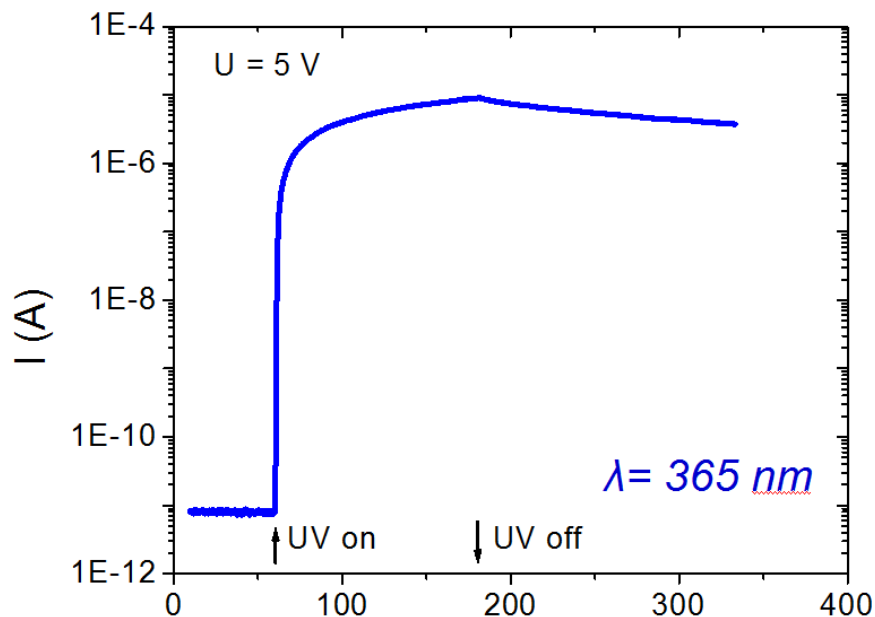
6. Horizontális szálak vezetési modulációja

Megmutattuk, hogy ilyen eszköz térvezérlésű tranzisztorként vezérelhető az erősen adalékolt Si hordozóra adott kapufeszültséggel (back-gate). Ez azért lehetséges, mert szemben a többi növesztési eljárással, jelen esetünkben a szálak szorosan a vékony oxidréteg felületén nőttek a két elektróda között. Az eszközünk n típusú, kiürítéses karakterisztikát mutat, azaz negatív küszöbfeszültség jellemzi, és vezet a csatorna $U_g = 0$ V kapufeszültség mellett. A hátsó kapu által vezérelhetőség nagyon lényeges a nanoszál vezetési modulálásának szempontjából: egyrészt, ezzel elő lehet feszíteni az eszközt olyan tartományba (sub-threshold), ahol a modulálási határfoka (szenzori alkalmazás esetén az érzékenység) a legnagyobb, másrészt a hátsó kapu segítségével változtatható a szálban a töltéshordozók koncentrációja, ami elősegíti a szál visszatérését az eredeti állapotba (frissítés) [6].



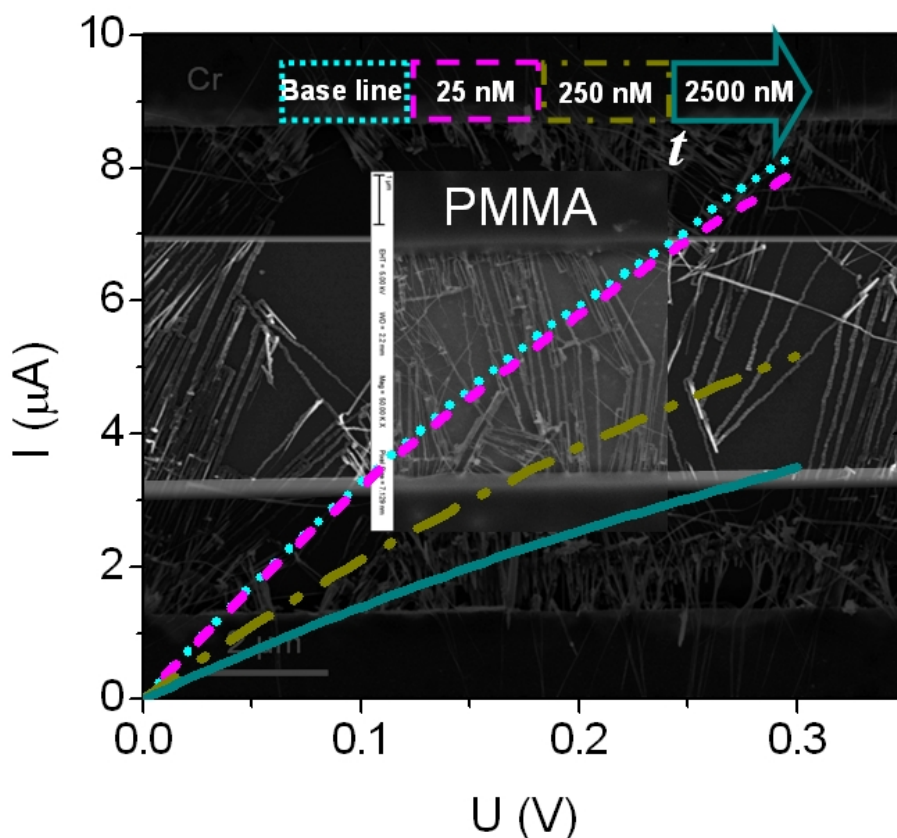
12. ábra Horizontális ZnO nanoszálak $I_{ds} - U_{gs}$ karakterisztikája

Demonstráltuk az így kialakított eszközön az UV fényel való modulálhatóságot: több mint öt nagyságrenddel megnő az eszközben az áram az UV fény hatására. Azonban a változás sebessége elég lassú valószínűleg a nanoszálban levő oxigén vakancia miatt, amely képes V_o^{2+} ionizált állapotra feltöltődni és donorként viselkedni. Ilyen oxigén vakancia lassú feltöltődési ill. neutrálódási sebessége erősen befolyásolja a szál válaszidejét (on, ill. off). Ezt látszik alátámasztani az a még nem publikált megfigyelésünk, miszerint a más nedves kémiai eljárással növesztett (nátriumhidroxid és ammónium-perszulfát oldat, Zn hordozó, 150 °C, 48h), jobb kristályminőségű nanoszálak rövidebb válaszidőt mutatnak.



13. ábra Horizontális ZnO nanoszálak vezetési modulálása UV fényel

Demonstráltuk az ZnO nanoszálak immunglobulin G (IgG) fehérje általi modulálhatóságát fiziológias só-tartalmazó foszfát puffer (Phosphate Buffered Saline - PBS) oldatban. Receptorként a flagellin fehérje Z doménjét alkalmaztuk. A modulálás egészen kis IgG koncentráció (25 nM) esetén is már megfigyelhető volt. A modulált áram csökken az IgG koncentrációval a nanoszál *n*-típusú jelege, ill. az IgG anionikus jelege miatt. A csökkentés mértéke azonban nem arányos a koncentrációval, hanem telítési jeleget mutat. Ennek valószínűleg a nanoszálakon szabadon maradt receptorok csökkenő száma lehet az oka, mivel az egymás utáni méréseket ugyan az eszközön, növekvő IgG koncentrációban végeztük [6].



14. ábra Horizontális ZnO nanoszálak vezetési modulálása Z-domén/IgG párral. A nyíl mutatja az IgG koncentrációkat és exponálásuk sorrendjét. Hátérben a szálak és PMMA rétegre kialakított detektálási ablak látható.

Az általunk kifejlesztett horizontális nanoszál alapú chipok kibővített technológiai leírásáról és a fent leírt nagyérzékenységű fehérjedetektálás eredményeiről szóló kéziratok előkészítése folyamatban van, melyek elküldését egy kb. 2, ill. 4-es impakt faktorral rendelkező nemzetközi folyóirathoz a 2013. első negyedévére tervezzük. Az UV- és hidrogén detektálás eredményei szintén előrehaladott állapotban vannak, a tanulmány elkészülte a kibővített kísérletekről 2013. első félévének végére várható.

Közleményjegyzék.

1. Róbert Erdélyi, Takahiro Nagata, David J. Rogers, Ferechteh H. Teherani, Zsolt E. Horváth, Zoltán Lábadi, Zsófia Baji, Yutaka Wakayama, and János Volk:

Investigations into the Impact of the Template Layer on ZnO Nanowire Arrays Made Using Low Temperature Wet Chemical Growth
Cryst. Growth Des. 2011, 11, 2515–2519 / doi: 10.1021/cg2002755

2. Zoltán Szabó, Róbert Erdélyi, János Makai, János Balázs, and János Volk:
Highly ordered three-dimensional ZnO nanorods for novel photonic devices
Phys. Status Solidi C 8, No. 9, 2895–2898 (2011) / doi: 10.1002/pssc.201084113

3. Z. Szabó, J. Volk, E. Fülöp, A. Deák, I. Bársony:
Regular ZnO nanopillar arrays by nanosphere photolithography
Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications xxx (2012)/ doi:
10.1016/j.photonics.2012.06.009

4. János Volk, Zoltán Szabó, Róbert Erdélyi, Nguyen Q. Khanh:
Engineered ZnO nanowire arrays using different nanopatterning techniques
Proc. SPIE 8263, Oxide-based Materials and Devices III, 82631L (February 9, 2012)/ doi:
10.1117/12.911204

5. N.Q. Khanh, I. Lukács, Gy. Sáfrán, R. Erdélyi, E. Fülöp, A. Deák, J. Volk:
Effect of nanosphere monolayer on the morphology of ZnO nanowires grown by
hydrothermal method
Materials Letters 79 (2012) 242–244 / doi:10.1016/j.matlet.2012.04.038

6. N.Q. Khanh, I. Lukács, S. Kurunczi, Gy. Sáfrán, Z. Szabó, and J. Volk, K. Kubina, R.
Erdélyi:
Integrated horizontal ZnO nanowires for sensor applications
Proc. SENSORS 2012, Taipei october 28 - 31, Taiwan. (2012) 703-706/
doi:10.1109/ICSENS.2012.6411461

Megjegyezzük, hogy a 4. közleményben a OTKA szám tévesen van feltüntetve, amely ugyan ez pályázat nem támogatott változatának száma volt (Ugyanis volt lehetőség az előkelő helyen rangsorolt, utólag nyert pályázatunkat változatlan formában még egyszer benyújtani új OTKA iktató szám alatt)