

NANO



MIKRO- ES NANOTECHNIKA II

Dr. Pődör Bálint

Óbudai Egyetem KVK Mikroelektronikai és Technológia Intézet

9. ELŐADÁS: NANOÉRZÉKELŐK ÉS NANO-ELEKTROMECHANIKAI RENDSZEREK (NEMS)



2012/2013 1. félév

Nem-szerkesztett (ideiglenes) változat!

1

NANOÉRZÉKELŐK ÉS NEMS

Nanoérzékelők

és

Nanoelektromechanikai rendszerek
Nanon-Electro-Mechanical Systems (NEMS)

2

Az érzékelők/beavatkozók forradalma

Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS)

A mikroelektronikai technológia - más területen,
párhuzamos megmunkálás, olcsó, pontos
Miniatürizálással a kezelhetőség megmarad, ha
intelligenciát is belezsúfolunk - ez rendelkezésre áll
Mesterséges szaglás, látás stb. – szervetlen, ill. bio- és
biomimetikus rendszerek (megbízhatóság?)
Miniatűr gépek
Orvosi alkalmazások esetén: biokompatibilitás

...és jelenleg, és egyre inkább a (közeli) jövőben...

3

A **MEMS/MOEMS** Micro-(Opto-)ElectroMechanical Systems
specifikumai:

nagy rendszer-változások vezérlése kis erővel;
minőségi előnyök a méretcsökkentés révén, új működési
elvek realizálása;
csoportos (batch) megmunkálás, az eszközök integrálása
akár az IC-ben;
tetszőleges funkciók társítása: *érezékelés, számítás, aktuálás*
(beavatkozás), vezérlés és kommunikáció;
különböző eszközök integrálása egy rendszerben:
erőforrás (telep, tápegység), antenna, érzékelők,
beavatkozók;
alapvetően felületi-, rétegtechnológiai realizálás (ld. IC
gyártás);

MEMS:
1 μ m < jellegzetes méret < 1mm

NEMS:
jellegzetes méret < 1000nm

Emberi hajszál
50-100 μ m

Digitális
vetítő tükör
(DMD) 14 μ m

Mirror
Hinge
Yoke
Landing site

Vörös-
vérejt
8 μ m

Szénatom
0,16 nm

DNS
2,5 nm

Molekuláris CNT
tengelykapcsoló
10-100 nm

500 nm

Source
Gate
Drain

Kvantumpötty
tranzisztor
300nm

5

NANOÉRZÉKELŐK

Nano sensors:

Nano systems involve electronic and non-electronic elements and functions on the nano scale for sensing, actuation, signal processing, display, control and/or interface functions

Features:

- Small size.
- High integrability.
- Effective sensing at very low level.

NANOÉRZÉKELŐK

Előnyök:

kis tömeg
 nagy felületi érzékenység
 linearitás (elsősorban CNT alapú érzékelőknél)
 kis tehetetlenség

Alkalmasak kis tömegű (mennyiségű) minták analizésére

Perspektivikus lehetőség: működtetés az emberi szervezeten belül (külvilág felé vezeték nélküli kapcsolat)

7

Micro- and Nano-scale operation principles

Micro- and Nano-scale physics may behave differently in macro-scale world, e.g. Sticking effect, surface tension, quantum tunneling effect. Surface effects are playing more important roles in the operational physics of micro- and nano-structures and devices.

- What is the ratio of surface atoms/all atoms for a cube of size 1 cm^3 , $1 \mu\text{m}^3$ and 1 nm^3 ?

- Assume atomic size $\sim 0.25 \text{ nm}$,

$$1 \text{ nm}^3 : (6 \cdot 8) / 64 = 0.875$$

$$1 \mu\text{m}^3 : \sim (6 \cdot 4000^2) / (4000)^3 = 0.0015$$

$$1 \text{ cm}^3 : (6 \cdot (4 \cdot 10^7)^2) / (4 \cdot 10^7)^3 = 1.5 \cdot 10^{-7}$$

Lényeg: mikro-és nanoskálán másképpen működnek a dolgok... (tapadás, felületi feszültség, kvantummechanikai effektusok mint pl. alagutazás).

A felületi effektusok nagyobb szerephez jutnak a mikro- és nanoszerkezetek és eszközök fizikai működésében

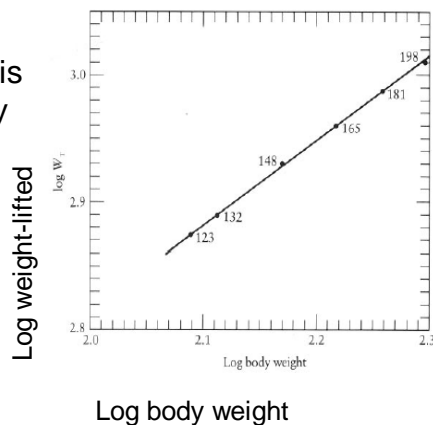
Scaling analysis

Most physical quantities (force, mass, volume, etc.) scale differently with dimension L

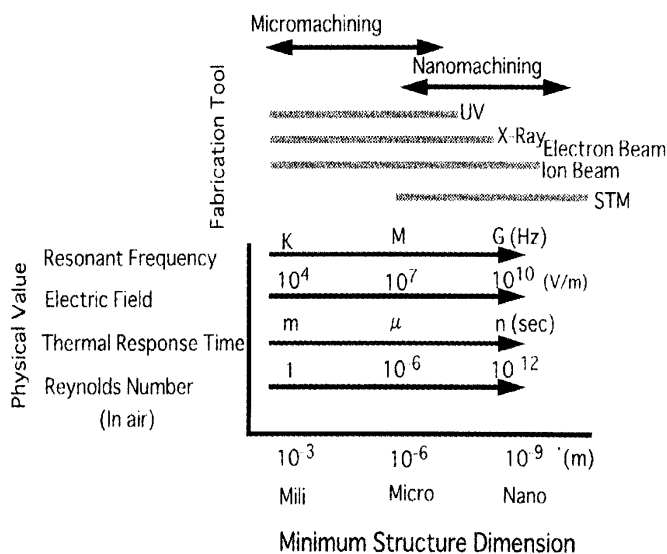
Example: weight-lifting of human being. Assume the muscle stress is the same for different human body size,

$$\begin{aligned} \text{Body weight} &\sim L^3 \\ \text{Weight-lifted} &\sim (\text{muscle stress}) \times (\text{area}) \\ &\sim \text{constant} \times L^2 \\ &\sim (\text{Body weight})^{2/3} \end{aligned}$$

World weight-lifting record Vs. Body weight



A MÉRETCSÖKKENTÉS HATÁSAI



A mikro-mechanikai eszközökben az arányos méretcsökkentés révén várható előnyök:

- a rezonancia frekvencia,
- az elérhető elektromos tér,
- a termikus válaszidő,
- a folyadék-mechanika (Reynolds szám levegőben) vonatkozásában.

NANOTECHNOLÓGIA, MEMS, NEMS

A nanotechnológia és a MEMS "házassága" a szenzorika területén is minőségi javulást eredményez, sőt forradalmi változásokhoz vezet. Egy-egy eltérő példával szeretném ezt megvilágítani a kémiai és a biológiai érzékelés területéről.

Az integrált kémiai gázérezékelő MEMS-eszközök leggyakrabban használt anyaga a fénoxid-félvezető réteg, amelynek elektromos ellenállás változása követi a gázkörnyezet változásait. Ezek az ún. Taguchi-típusú szenzorok. Diffúziós folyamatok miatt azonban az eszköz beállása kellemetlenül lassú. Amennyiben a félvezető szemcsék átmérőjét sikerül a nanoméreték szintjéig csökkenteni, az eszköz jóval szélesebb tartományban vezérelhető, és a beállási sebesség is drasztikusan megnő.

11

NANOTECHNOLÓGIA, MEMS, NEMS

A nanotechnológia alkalmazása a katalitikus folyamatok hatásfokának növelését is eredményezi. A nanokatalízist szintén hasznosítjuk gázérezékelő MEMS-alkalmazásokban, mind a Taguchi-típusú rétegek adalékolásánál, mind a kalorimetrikus elven működő gázérezékelésben. Látható tehát, hogy ebben az esetben is a nanoméreték hordozta funkcionalitás hasznosításáról van szó MEMS-eszközökben.

12

PÉLDA: GÁZÉRZÉKELŐ, NANOSZERKEZET

Sensors and Actuators B 165 (2012) 110–118



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Sensors and Actuators B: Chemical

journal homepage: www.elsevier.com/locate/snb



Comparison of the gas sensing performance of SnO₂ thin film and SnO₂ nanowire sensors

E. Brunet^{a,*}, T. Maier^a, G.C. Mutinati^a, S. Steinhauer^a, A. Köck^a, C. Gspan^b, W. Grogger^b

^aAIT Austrian Institute of Technology GmbH, Health & Environment, Nano Systems, Donau-City-Street 1, 1220 Vienna, Austria

^bInstitute for Electron Microscopy and Fine Structure Research, Graz University of Technology, and Centre for Electron Microscopy Graz, Steyrergasse 17, A-8010 Graz, Austria

Teljes szöveg elérhető egyetemi számítógépről !

13

Comparison of the gas sensing performance of SnO₂ thin film and SnO₂ nanowire sensors

The implementation of very thin nanocrystalline films or single crystalline nanowires, which have a high surface to volume ratio and thus a strong interaction with the surrounding gases, has been a powerful strategy to improve gas sensor performance.

In order to optimize the performance of gas sensor devices, nanocrystalline SnO₂ thin film and single crystalline SnO₂ nanowire sensors have been characterized for the target gases CO, CH₄, H₂, CO₂, SO₂ and H₂S.

14

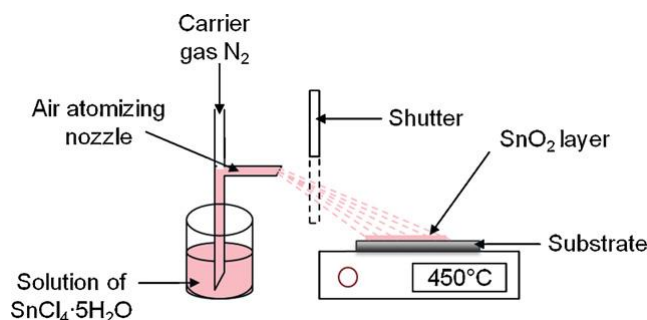
Comparison of the gas sensing performance of SnO₂ thin film and SnO₂ nanowire sensors

Taking into account that the exposed surface area of the thin film sensor is 800 times larger than that of the single nanowire, we have correlated the number of CO gas molecules impinging the sensors' surface with the number of electrons, which are actually detected as sensors' response for the target gas CO.

In case of the thin film sensor a single detected electron requires ~2760 gas molecules impinging the sensor's surface. For the nanowire sensor only ~86 gas molecules are required for a single detected electron. The SnO₂ nanowire sensor thus has a detection efficiency more than 30 times higher than the SnO₂ thin film sensor, which we attribute to a lack of grain boundaries.

15

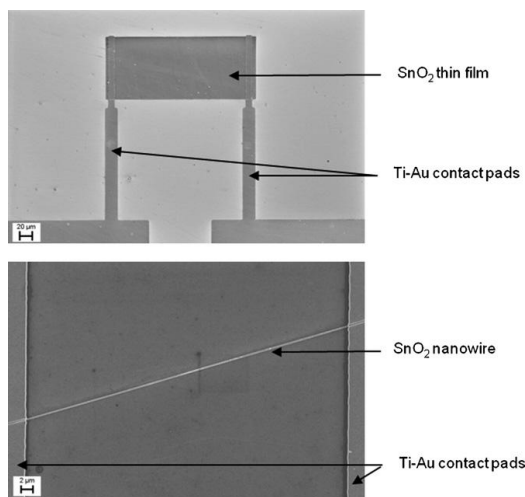
PREPARATION OF SnO₂ NANOWIRES



The preparation of both the SnO₂ thin film sensor as well as the SnO₂ nanowire sensor is based on a spray pyrolysis process, which is run in ambient air.

16

SnO₂ VÉKONYRÉTEG ÉS NANOSZÁL SZENZOR



SEM images of the SnO₂ thin film and SnO₂ nanowire sensor.

17

EVALUATION

We have found that the response of the thin film sensor is basically higher than that of the nanowire sensor. However, taking into account that the exposed surface area of the thin film sensor is 800 times larger than that of the single nanowire and based on a simple model calculation for the target gas CO, we have found that the SnO₂ nanowire sensor has a detection efficiency more than 30 times higher than the SnO₂ thin film sensor.

In case of the thin film sensor a single detected electron requires ~2760 CO gas molecules impinging the sensor's surface. For the nanowire sensor only ~86 gas molecules are required for a single detected electron. The higher efficiency of the nanowire sensor is attributed to a lack of grain boundaries.

From our measurements we conclude that single crystalline SnO₂ nanowire sensors provide a higher sensitivity and an improved cross-sensitivity than their nanocrystalline counterpart.

18

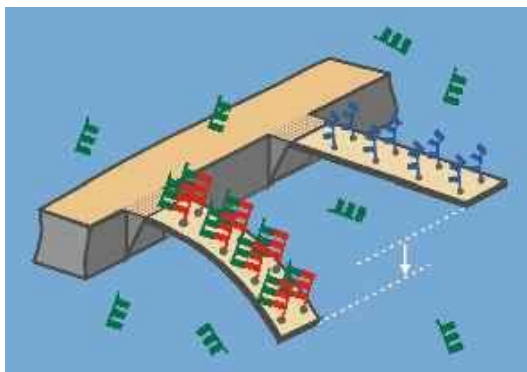
NANOÉRZÉKELÉS: BIOÉRZÉKELÉS

A bio-molekuláris mikrorendszerekkel megvalósítható molekulaszintű érzékelés szintén intenzíven kutatott területe a nanoméretekkel is dolgozó MEMS-technológiának. A biomolekuláris mikrorendszerek három integráns eleme: a molekulaszintű felismerés, a jelátalakítás és a biofluidikus anyagok célba juttatása.

MEMS formában integrált biológiai érzékelés jobbra közvetett jelátalakítással, azaz valamilyen további fizikai/elektromos konverzió közbeiktatásával valósítható meg.

19

NANOÉRZÉKELÉS: BIOÉRZÉKELÉS



Egy nanomechanikai detektálási elv: a MEMS-eszközben megvalósított nanovastagságú rezgőnyelv-pár felületét megfelelő receptor-bevonattal érzékenyítik. Ha az egyik rezgőnyelv felületére jutatott oldatból a hibridizáció során a felismert molekulák kötődnek, míg a referencia-elektrodára nem, akkor a két rezgőnyelv eltérő tömege miatt lehajlásuk, illetve rezonanciafrekvenciájuk között különbség mérhető.

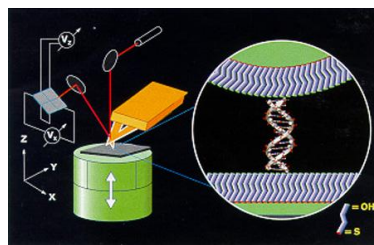
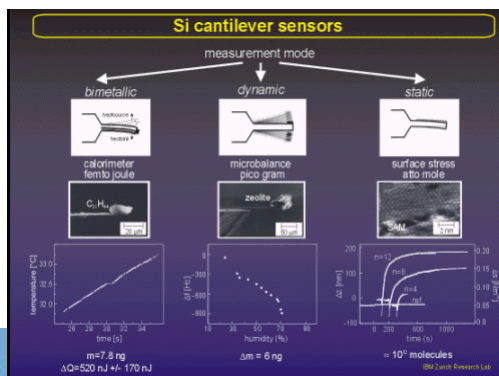
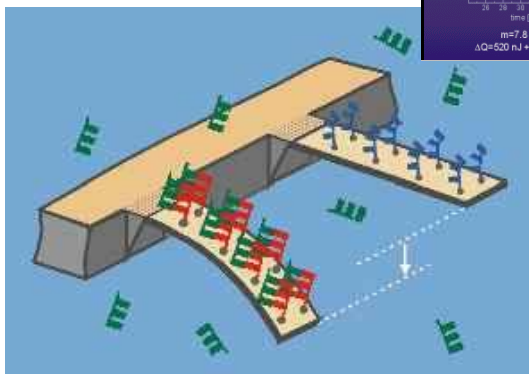
20

NANOÉRZÉKELÉS: BIOÉRZÉKELÉS

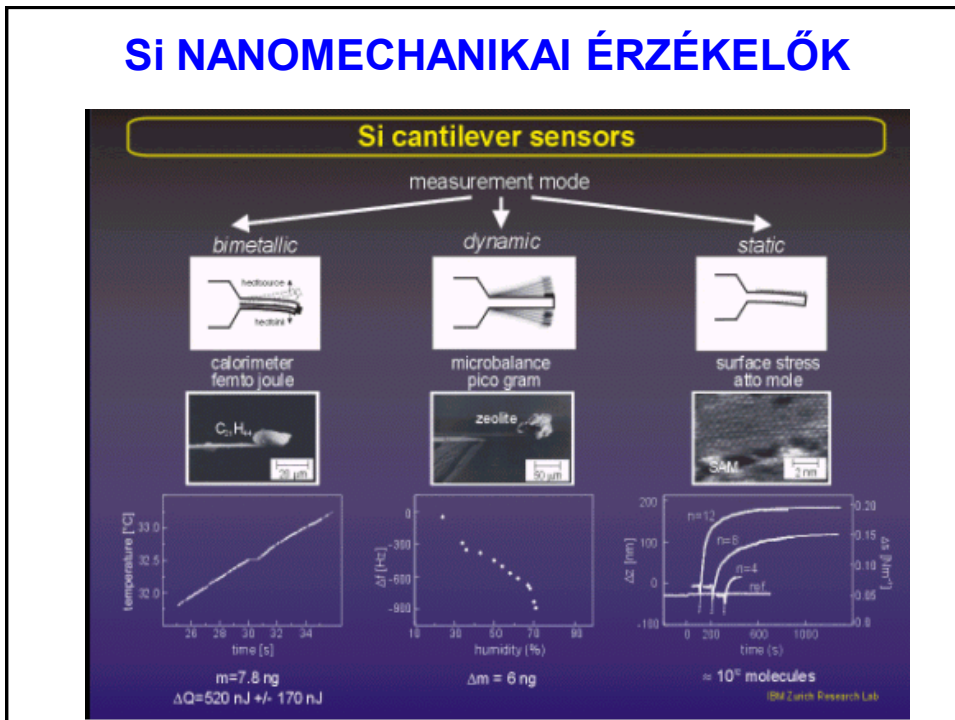
A biológiai detektálás sajátossága ugyanakkor, hogy a kémiai érzékeléssel szemben rendkívül szelektív. A biológusok rendelkeznek a molekuláris azonosításra megfelelő, nagyságrendi változásokat előidéző ligand-receptor felismerő rendszerekkel, mint az antitest-antigén, enzim-szubsztrát kölcsönhatások, a DNS-hibridizáció, ion-csatornák stb. A mikrorendszerekben nano-folyadékmenyiségek transzportjának megvalósítása nano-csatornák integrálásával szintén érdekes kutatási terület, különös tekintettel a bio-membránok és nanoszerkezetű szűrők beiktatásának lehetőségére. Ezekkel az elemekkel komplett programozható biochipek illetve ún. egychipes laboratóriumok állíthatók elő, melyekre nem csak orvosi diagnosztikai és gyógyászati, hanem biztonsági és védelmi területen is óriási az igény.

21

NANO SZENZOROK



Si NANOMECHANIKAI ÉRZÉKELŐK



Nanoerőmérés rezgőnyelves módszerrel

a.) A legmagasabb mért rezonanciafrekvencia **380 MHz**. (Cornell University)

(b) **Ultravékony rezgőnyelv** (Stanford University and IBM's Almaden R.C.)
(Sz.: $5 \mu\text{m}$, H.: $260 \mu\text{m}$)

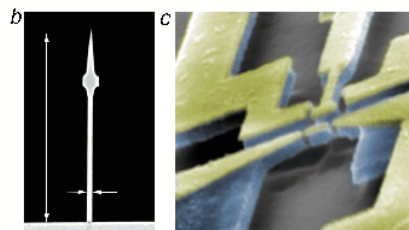
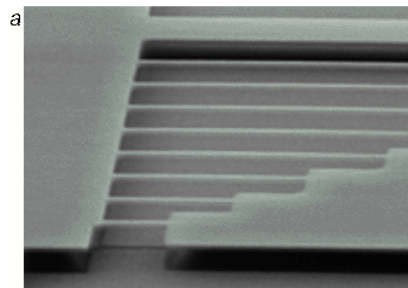
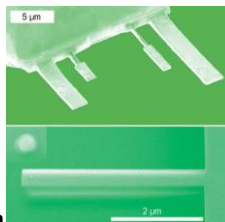
A rezgőnyelv eltérítésével attonewton (10^{-18} N) nagyságú erőt mértek.

<1 ng tömegű NEMS rezonátor:

mérhető: $10^{-6} \times$ saját tömeg \rightarrow attogram

Cél: nanomechanikai tömegspektroszkópia

10^{-21} g (zeptogram) (Cornell University)



(c) Egyetlen elektron töltés-átadása elektródák között (Ludwigs-Maximilian University)

"REZGŐNYELV" SENZOR TÖMEGÉRZÉKENYSÉGE

Vizsgáljuk meg egy egyik végén befogott tartóval (konzol) modellezhető szilícium "rezgőnyelv" szenzor tömegérzékenységet. Ha az eszköz tömege m , a rugóállandója k és rezonanciafrekvenciája f_0 akkor

$$f_0 = (1/2\pi) \sqrt{k/m^*}$$

ahol $m^* = n m$ a konzol ekvivalens (effektív) tömege, és n egy geometriai faktor mely a tartókra vonatkozó egyenletekből adódik. Esetünkben feltesszük, hogy $n = 1/3$.

Határozzuk meg a rezonanciafrekvencia Δf megváltozását, ha Δm tömeget teszünk a konzolra (pl. molekulák vagy nanorészecskék adszorpciója).

Egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a többlet tömeg egyenletesen oszlik el a konzolon, és a k rugóállandó nem változik meg.

A Si sűrűsége 2328 kg/m^3 , a rugóállandó 1 N/m .

25

"REZGŐNYELV" SENZOR TÖMEGÉRZÉKENYSÉGE

Szélesség (nm)	Magasság (μm)	Hossz (μm)	f_0 (MHz)	$\Delta f/\Delta m$ (Hz/pg)
3000	40	242	33,5 kHz	0,248
700	0,7	21,2	1,77 MHz	$3,66 \times 10^4$
100	0,5	2,8	15,3 MHz	$2,35 \times 10^7$

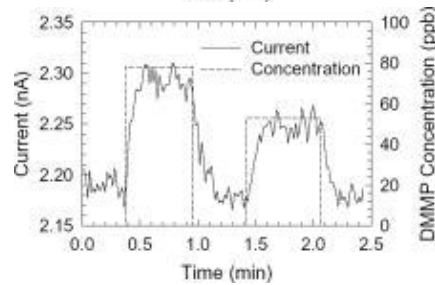
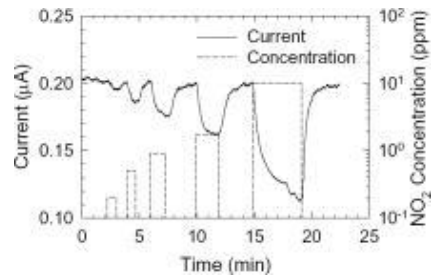
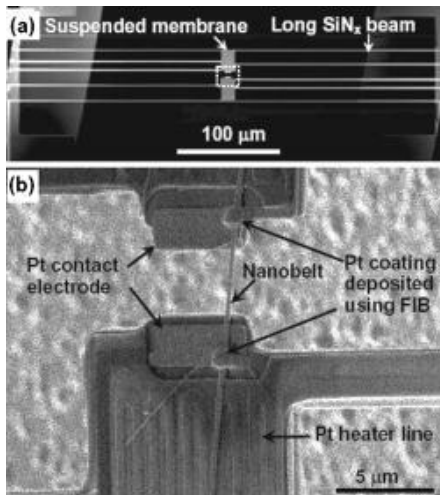
Érzékenység:

$$df/dm = (-1/2)f_0/m$$

26

Molekula szintű ideg-gáz érzékelés

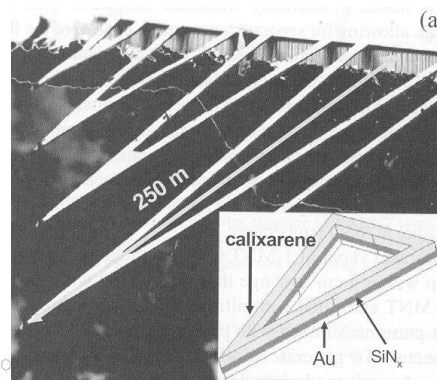
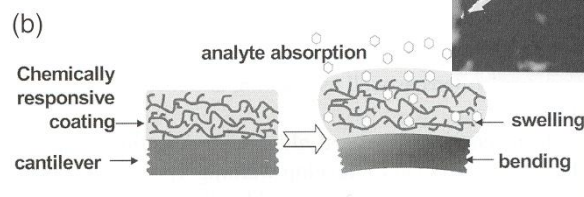
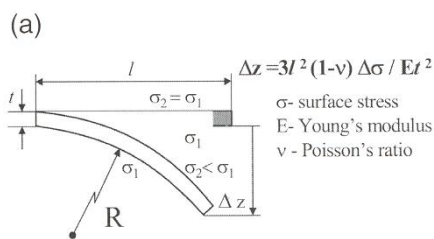
Pt fűtőszálas termikusan szigetelt membránra függesztett **óndioxid nanoszalag** érzékelővel (500C, 3,8mW)



Uni. Texas, Austin, Georgia Tech, Atlanta

27

Mesterséges szaglás molekulaszintű érzékenységgel



Kémiai érzékelés: **korlátozott szelektivitás** → processzálas

BIOSZENZOR

A bioszenzorok (biológiai szenzorok) a kémiai szenzorok alcsoportját alkotják, amelyeknél a felismerő anyag biológiai eredetű, és a szelektív felismerési lépés biológiai folyamatra épül, így lehet enzim-szubsztrát, antigén-antitest, receptor-agonista kölcsönhatás vagy nukleinsav hibridizáció.

A BIOLÓGIA NANOMÉRETSKÁLÁT IMPLIKÁL

29

BIOSZENZOR

A különböző biológiai anyagok közül legáltalánosabban az enzimeket használják. A jelátvitel lehet elektrokémiai (amperometriás, potenciometriás), optikai vagy reakcióhő mérésén alapuló. Újabban készítenek felületi plazmon-rezonancia detektáláson vagy tömegváltozás mérésén alapuló (kvarckristály mikromérleg alapú) és felületi akusztikus hullám detektáláson alapuló kémiai és bioszenzorokat is.

30

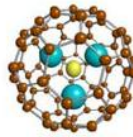
BIOLÓGIA: NANOSKÁLA!

ManTech
Enterprise Integration Center (e-IC)

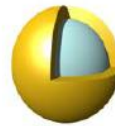
Nanomedicine

- Biology occurs on nanoscale → Synergies
- Fundamental science less mature
- Strong financial investment → Fastest growing area of NT

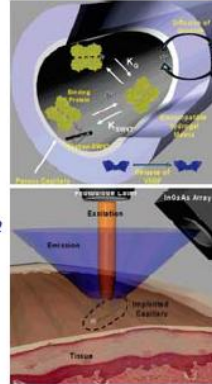
Medical Contrast Imaging¹



Nanoshell Cancer Treatment²



CNT In Vivo Glucose Sensor³

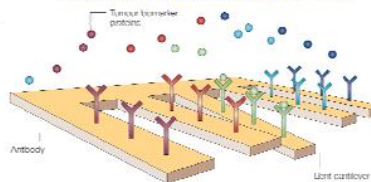


ManTech
Enterprise Integration Center (e-IC)

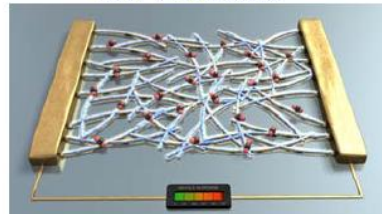
Nanosensors

- Nanomaterials ideal for sensors
 - Nanoscale = Continued Miniaturization
 - High surface area = Imp. Sensitivity
 - Unique properties = Unique Schemes
- Majority of work in ChemBio sensors
- Conventional electronic sensors still robust

Resonant NEMS Cantilever¹



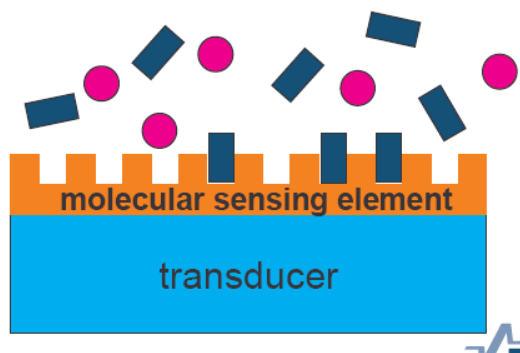
CNT Gas Sensor²



BIOSZENZOR

BIOSZENZOR = MOLEKUÁRIS ÉRZÉKELŐELEM + ÁTALAKÍTÓ

BIORECEPTOR + TRANSDUCER



Molekulafelismerés: „kulcs-zár” mechanizmus

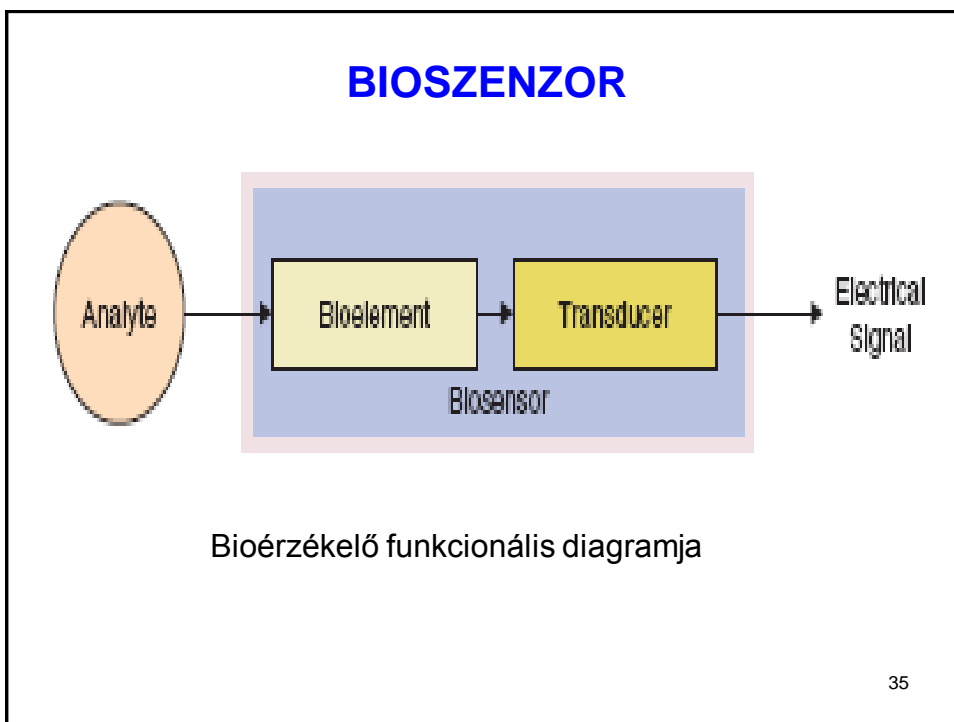
33

BIOSZENZOR

Jellemző tulajdonságuk, hogy a kémiai felismerést biztosító alkotóelem és a fizikai-kémiai jelátalakító egység egy analitikai eszközben van integrálva.

Ennek az integrációnak több fontos vonzata is van, amiért, annak ellenére, hogy a detektálási elvek (elektrokémiai, optikai, mikro-tömegmérésre visszavezetett, stb.) nem térnek el a többi analitikai eszköztől, a kémiai- és bioszenzorok külön, önálló tárgyalást igényelnek.

34



BIOÉRZÉKELŐK

A bioérzékelők olyan érzékelők, melyek működése az élő szervezetekre jellemző specifikus reakción alapul.

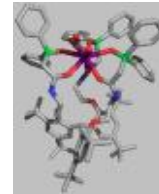
Pl. a véroxigén-érzékelő NEM bioszenzor, hanem egy, az orvosbiológiai célokra kialakított kémiai érzékelő.

Ugyanakkor az enzimatis reakciókon alapuló alkohol-érzékelő bioszenzor, még akkor is, ha azt ipari folyamatokban használják oldatok összetételének meghatározására.

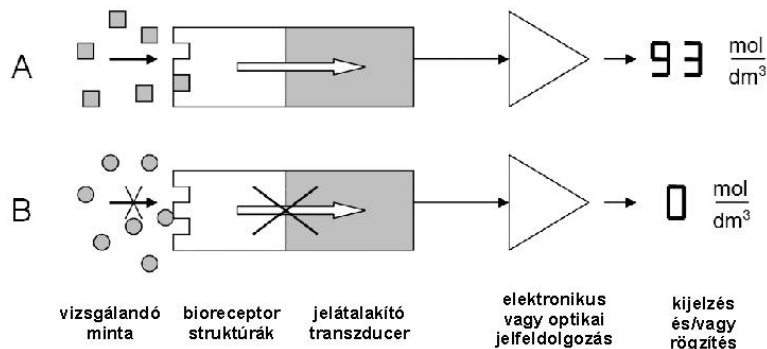
36

BIOÉRZÉKELŐK ALAPELVE

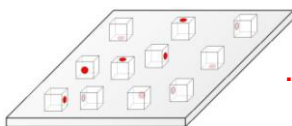
- A természetben számtalan specifikus molekuláris szintű felismerési mechanizmus létezik.
- Ezeket mindig egy biomolekula és annak morfológiájához (3D struktúra, elektromos töltéeloszlás stb.) illeszkedő komplementer molekula között figyelhetjük meg.
- Ez az érzékeny és szelektív felismerés kiaknázható,



HA
mérhető
jelet
tudunk
generálni
a jelenség
lejátzó-
dásakor.

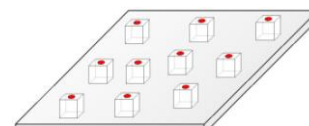


Sok dolog, ami **bio...**



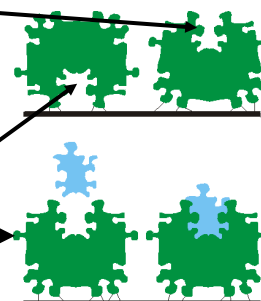
...egyben **nano is!**

0,5 - 10 nm



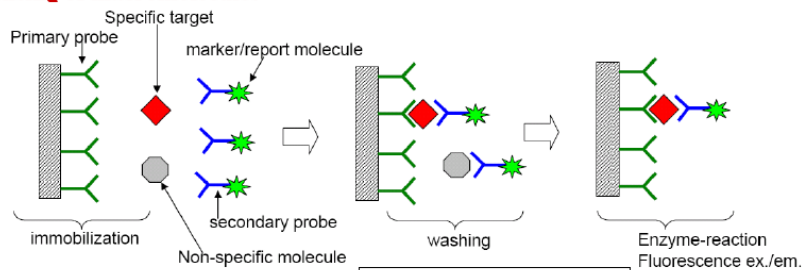
Bármilyen bioreceptorként beépített (immobilizált) molekula (pl. egy enzim) esetében a bioérzékelő optimális működése a **nanoszerkezet és nanoorientáció** jószágán múlik.

Az aktív centrum torzulása az immobilizálás miatt
HELYES IMMOBILIZÁCIÓ



MAKROMOLEKULÁK BIOÉRZÉKLÉSE

Biosensing of macromolecules



Steps

- (1) Immobilization of primary probes
- (2) Mixing/incubation of the mixtures
- (3) Washing the non-specific bindings
- (4) Signal transduction

Molecular recognition

- (1) Watson-Crick base pairing
- (2) Antibody-antigen binding

Markers/Report molecules

- (1) Enzymes
- (2) Fluorescence tags
nanoparticles
fluorescent dyes
- (3) Radioactive tags



39

FABRICATION TECHNIQUE:

- Cantilever Approach

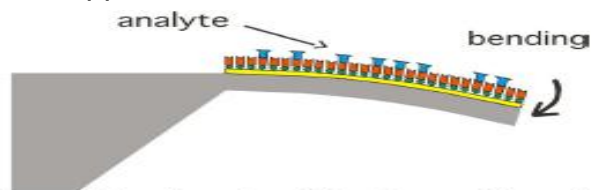


Figure 1: Bending of a static microcantilever due to analyte binding

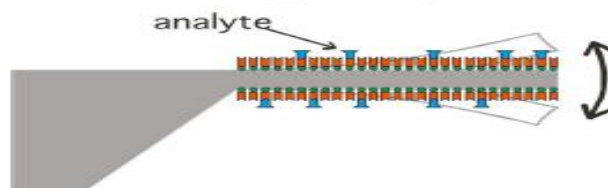
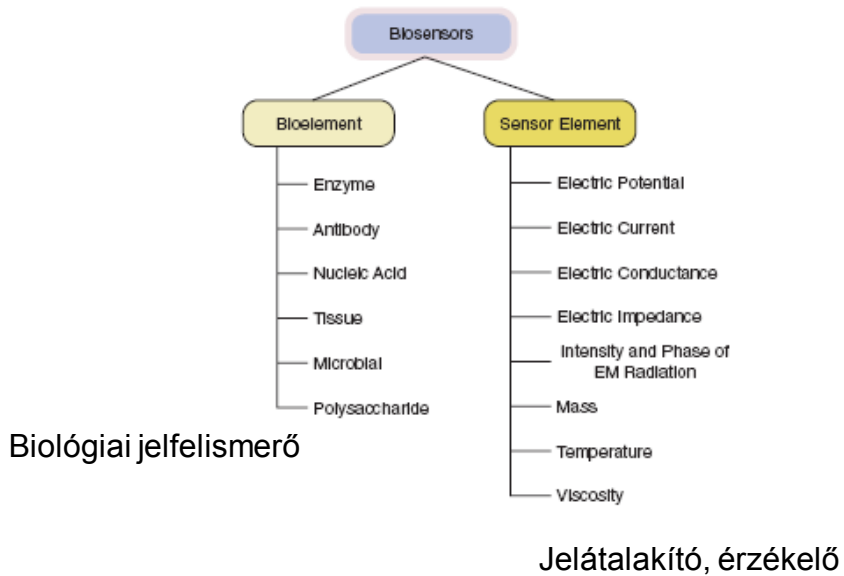


Figure 2: Resonant operation of the microcantilever

ELEMENTS OF BIOSENSORS

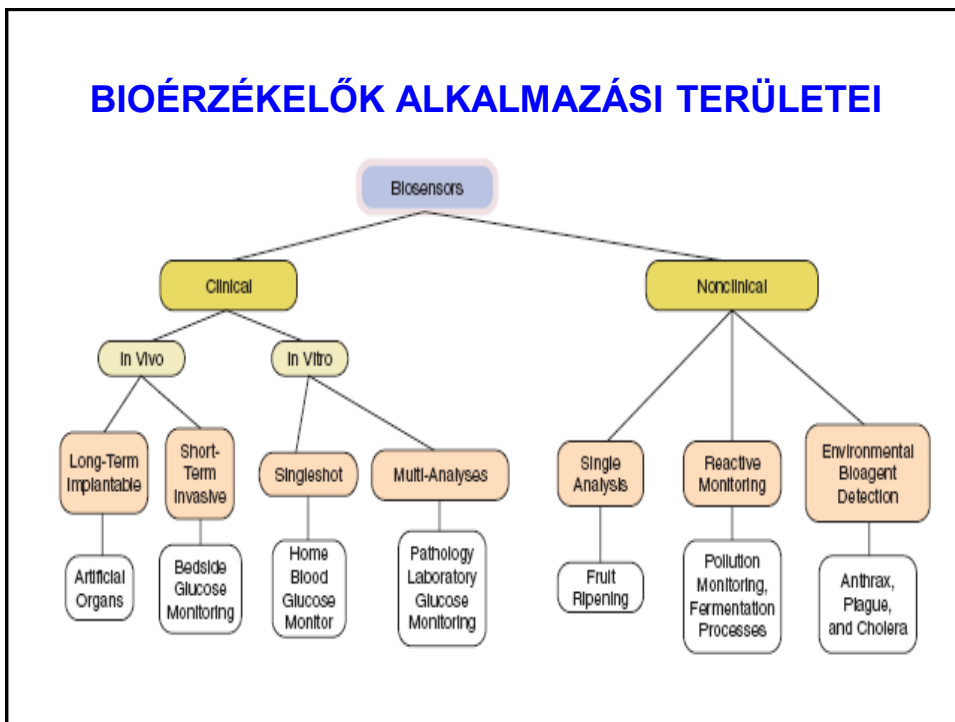


BIOELEMENT AS RECOGNISING ELEMENT

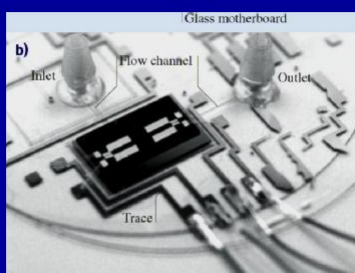


Az enzimreakciók specifikusak, ez a bioérzékelés alapja

BIOÉRZÉKELŐK ALKALMAZÁSI TERÜLETEI



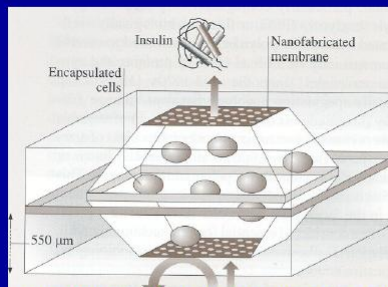
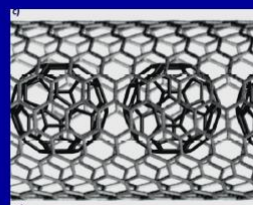
LAB-ON-CHIP



Lab-on-a-chip, azaz egychipes mikrolaboratórium (μTAS)

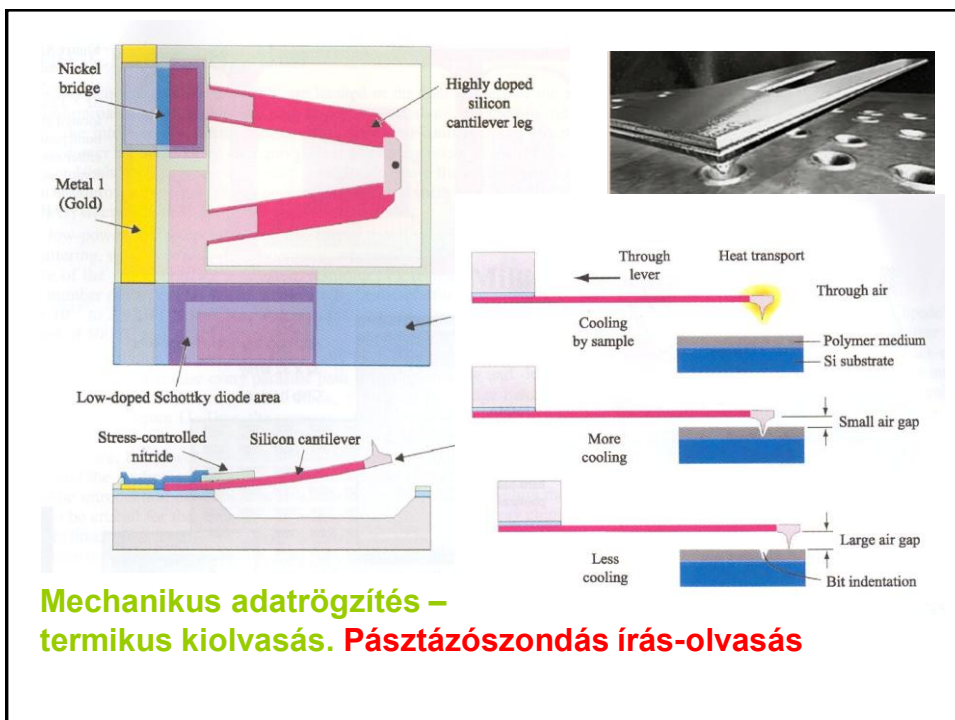
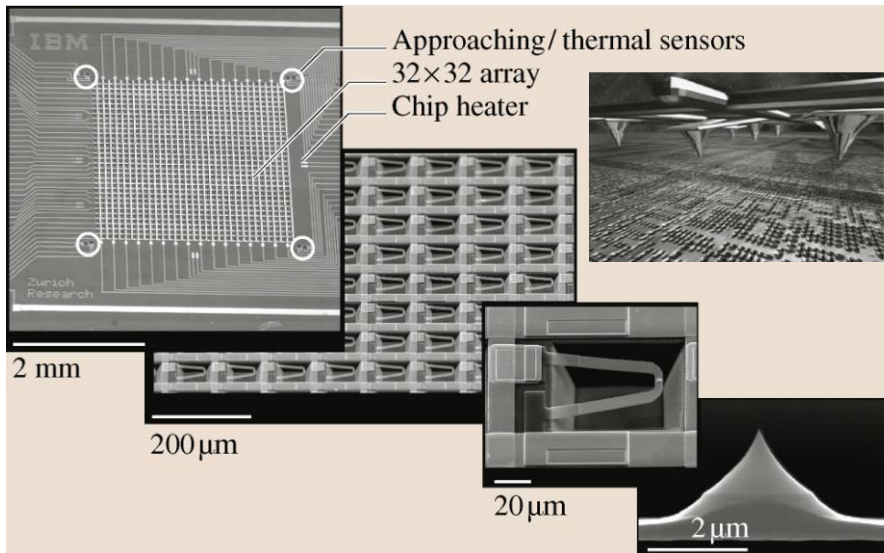
Nanorendszerű, autoimmun reakciót megakadályozó kapszula.

A membrán pórusmérete megengedi a béta-sejteket tápláló polipeptid be- és a termelt inzulin (4 helixű fehérje) kijutását, de megakadályozza a nagyméretű pl. antitestek bejutását!

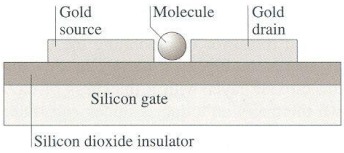


Immun-effektorok kisméretű polipeptid

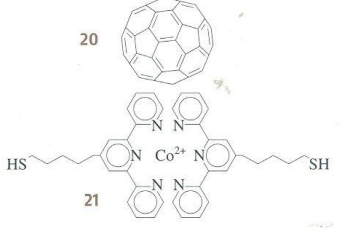
AFM-alapú adattárolás nanoskálán - integrált NEMS eszköz
ps-os termikus válasz → nanotribológiai problémák



a)

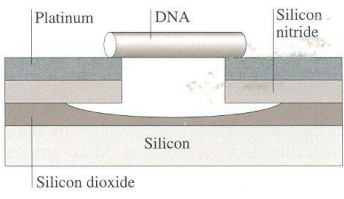


20

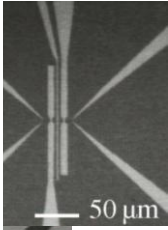
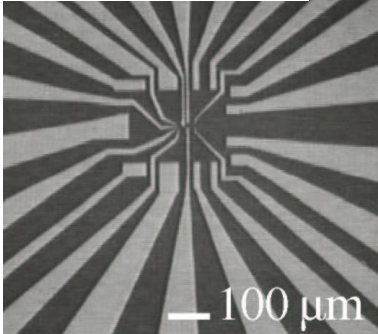


21

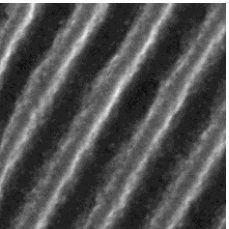
b)



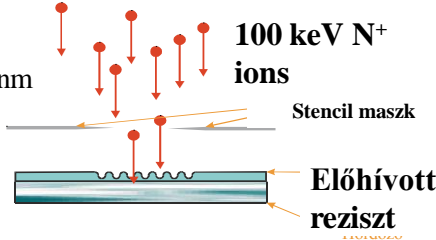
Nano-funkcionalitás
(pl. vezetőképesség változáson alapuló gázérzékelés),
de hozzáférés mikro-technológiával

Biofotonika
Rács-csatolt hullámvezető szenzor



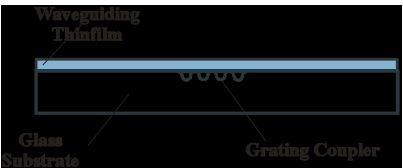
$\Lambda=380 \text{ nm}$



100 keV N⁺ ions

Stencil maszk

Előhívott reziszt



Waveguiding Thinfilma

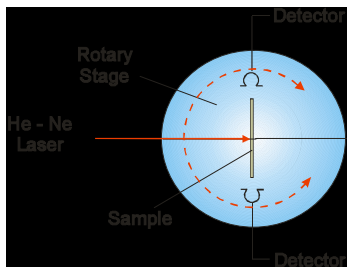
Glass Substrate

Grating Coupler

- Holografikus megvilágítás és rács-előhívása fotoreziszt rétegben
- Rács kialakítása a szubsztrátban: a törésmutató megváltoztatása N⁺ ion-implantációval
- Optikai hullámvezető réteg felvitele (PVD)

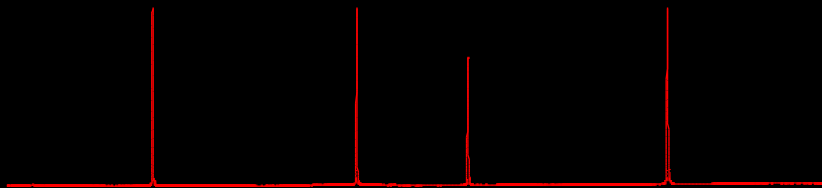
Biofotonika

Rács-csatolt hullámvezető szenzor

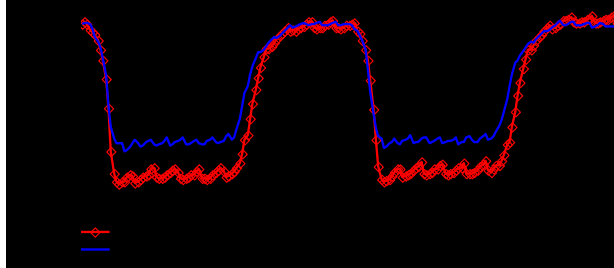
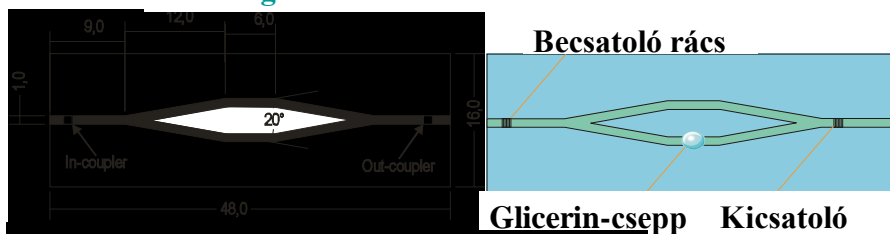


Működési elv:

- a vezetett módusok modulációja az adszorbeált réteg által,
- a rezonáns módusok detektálása a forgó-mintatartó pontos szög-beállításával.

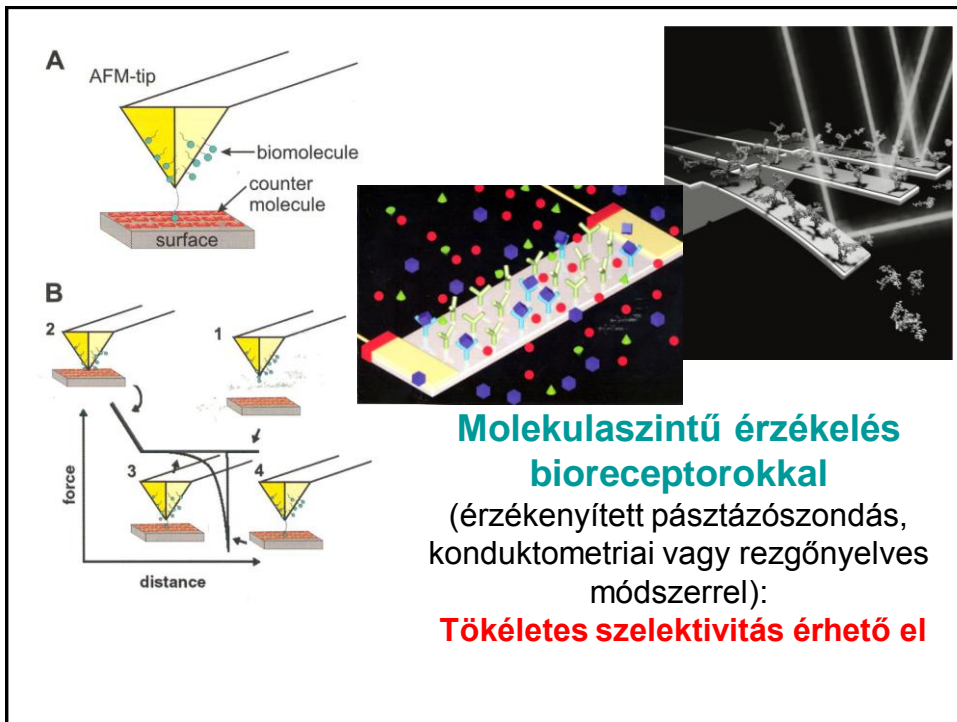


Integrált Mach-Zender interferométer



A glicerín-csepp periodikus méretváltozására mutatott rendszerválasz

n A hullámvezető technológia adaptációja a bioanyagokhoz,
 n a komplex bioérzékelő rendszer optimalizálása,
 n stabil, hatékony, megbízható működésű érzékelő rendszerek előállítására.

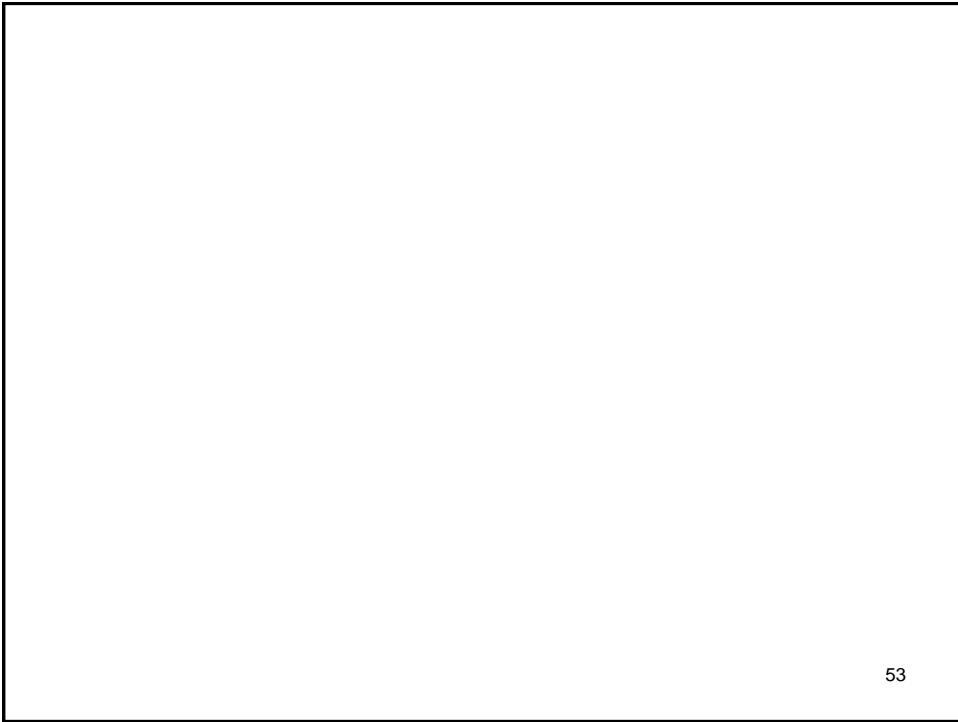


A AFM-tip
biomolecule
counter molecule
surface

B
force
distance
1
2
3
4

**Molekulaszintű érzékelés
bioreceptorokkal**
(érzékenyített pásztázószondás,
konduktometriai vagy rezgőnyelves
módszerrel):
Tökéletes szelektivitás érhető el

VÉGE



53