

NANO



## MIKRO- ES NANOTECHNIKA II

Dr. Pődör Bálint

Óbudai Egyetem KVK Mikroelektronikai és Technológia Intézet

### 10. ELŐADÁS: NANOÉRZÉKELŐK ÉS NANO-ELEKTROMECHANIKAI RENDSZEREK II



2012/2013 1. félév

Nem-szerkesztett (ideiglenes) változat!

1

## NANOÉRZÉKELŐK: CNT SZENZOROK

1. Nanoérzékelők általános jellemzői
2. Szén nanocső (CNT) alapú érzékelők: CNT szenzorika
3. Grafén szenzorikai alkalmazási lehetőségei

Források:

Pekarek J., et al., "Electrodes modified by carbon nanotubes for pressure measuring", *32nd International Spring Seminar on Electronics Technology, 2009*, pp. 629-633.

Koós Antal Adolf, *Fizikai Szemle* 2006 (7) p. 226-229

S. Adhikari, R.Chowdhury, Zeptogram sensing from gigahertz vibration: Graphene based nanosensor, *Physica E* 44 1528 (2012).

(*Fizikai Szemle* honlapja, ill. *Physica E* az egyetemi gépeken megtalálható!)

2

## NANOÉRZÉKELŐK

Előnyök:

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

Alkalmaskis kis tömegű (mennyiségű) minták analízisére

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

3

## MŰKÖDÉSI ELVEK MIKRO- ÉS NANOSKÁLÁN

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

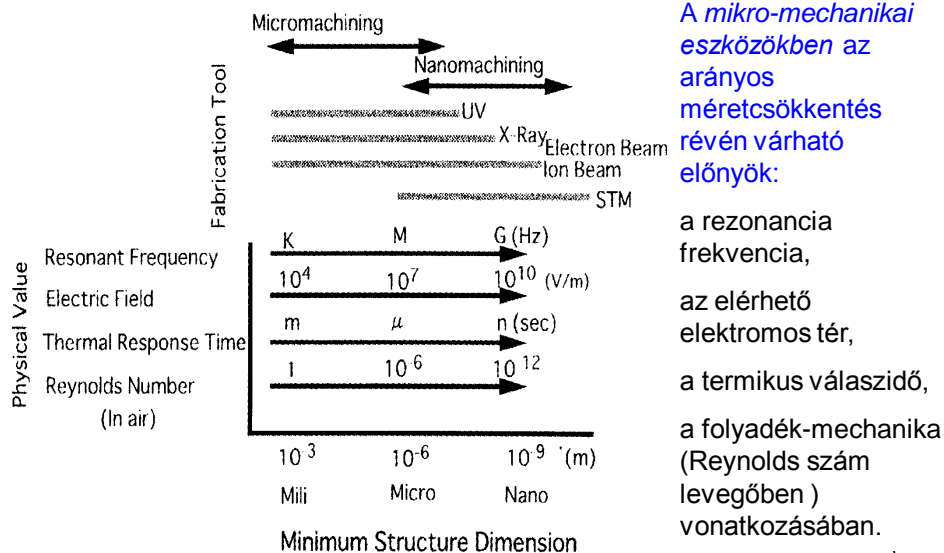
Felületi és tömbben lévő atomok aránya  $1 \text{ cm}^3$ ,  $1 \mu\text{m}^3$  és  $1 \text{ nm}^3$  kocka esetén (atomok távolsága  $\sim 0,25 \text{ nm}$ ):

$$1 \text{ cm}^3 : (6 \times (4 \times 10^7)^2) / (4 \times 10^7)^3 = 1,5 \times 10^{-7}$$

$$1 \mu\text{m}^3 : \sim (6 \times 4000^2) / (4000)^3 = 0,0015$$

$$1 \text{ nm}^3 : (64 - 8) / 64 = 0,875$$

## A MÉRETCSÖKKENTÉS HATÁSAI



## NANOSZENZOROK

*Nanoanyagok:* ideálisak érzékelőkhöz

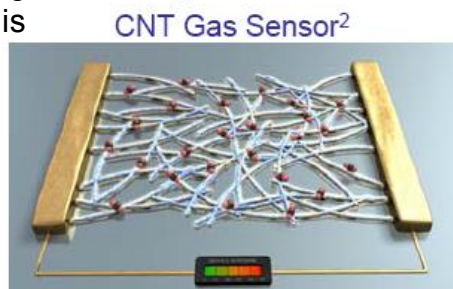
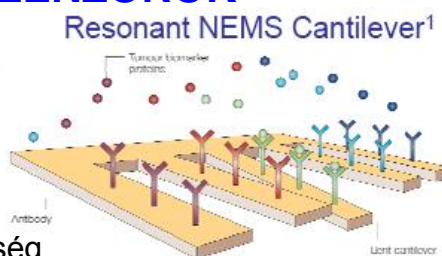
*Nanoskála:* miniatürizálás továbbvitele

*Nagy felület:* nagy érzékenység

*Unikális tulajdonságok:* unikális eszközök

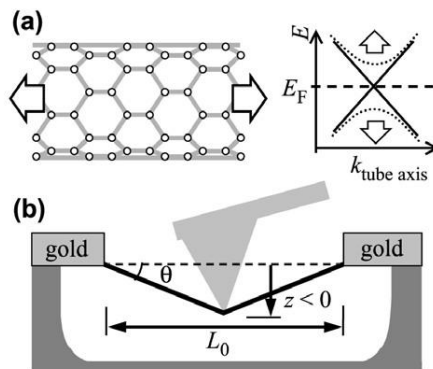
*Súlyponti terület:* kémiai- és bioszenzorok

*Konvencionális szenzorok:* még mindig túl „nagyok”



## CNT SZENZORIKA

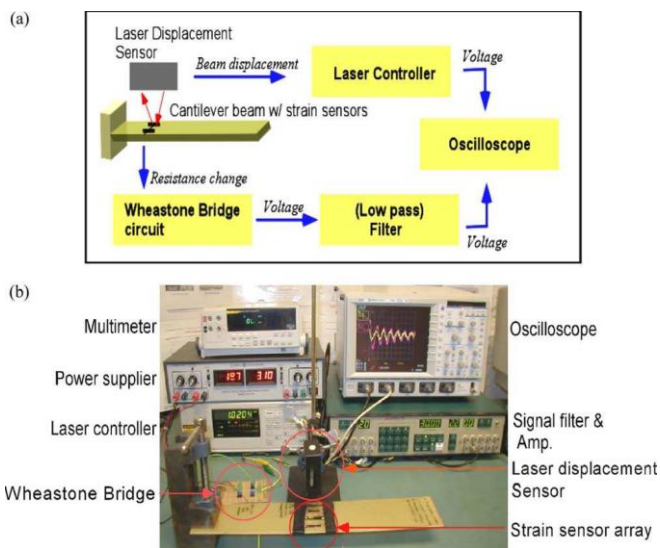
Nyúlásmérés CNT-vel: deformáció hatása a sávszerkezetre



Deformáció – megváltozik a tiltott sáv  
 $R(\sigma)$  arányos  $\exp(E_{\text{gap}}/kT)$ -vel.

7

## CNT SZENZORIKA



Nyúlásérzékelő hitelesítés

8

## CNT SZENZORIKA

Az érzékenységi faktor (gauge factor):

$$GF = (\Delta R/R)/\varepsilon$$

Összehasonlítás:

Fémfólia alapú nyúlásmérő „bélyeg”:  $GF \approx 2$

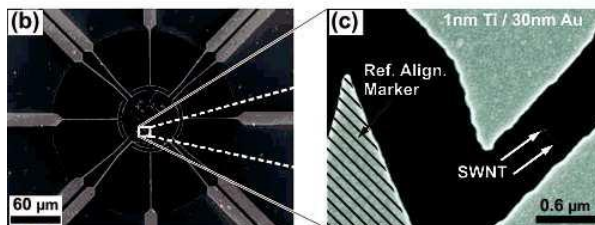
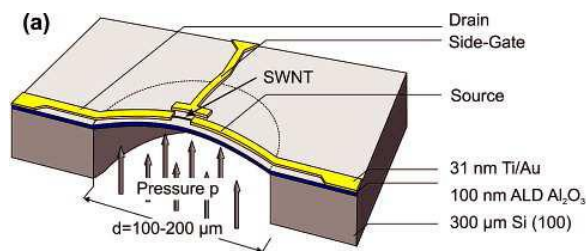
Szilícium alapú (piezorezisztív) nyomásérzékelők:  $GF \approx 200$

SWNT alapú nyomásmérő:  $GF > 200$ , jelenleg (2006) 210

CNT alapú nyomás- és deformációérzékelő perspektivikus eszköz lehet.

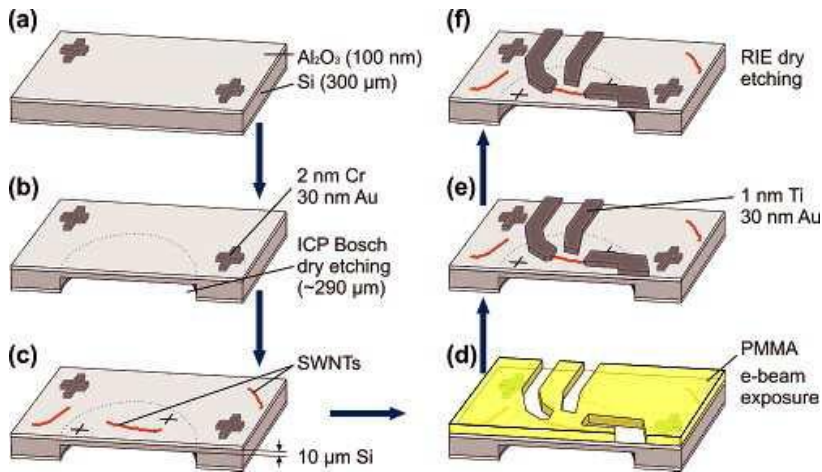
9

## CNT SZENZORIKA



Egyfalú szén nanocső (SWNT) nyomásérzékelő <sup>10</sup>

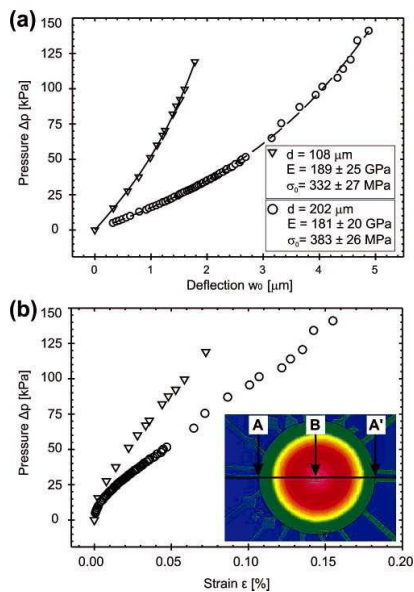
## CNT SZENZORIKA



Egyfalú szén nanocső (SWNT) nyomásérzékelő előállítási lépései

11

## CNT SZENZORIKA



$$\Delta p(w_0) = \frac{(7 - \nu)Et}{3(1 - \nu)r_0^4} w_0^3 + \frac{4t \sigma_0}{r_0^4} w_0$$

$\sigma_0$  kezdeti feszültség  
 $E$  Young-modulus  
 $\nu$  Poisson-arány  
 $t$  membránvastagság  
 $r_0$  a kör sugara

12

## **SZÉN NANOCSŐVEK NYOMÁSÉRZÉKELŐKBEN**

Pekarek J., et al., "Electrodes modified by carbon nanotubes for pressure measuring", *32nd International Spring Seminar on Electronics Technology, 2009, pp. 629-633.*

This paper describes a new approach to pressure sensors development using field emission and capacitive principles. Both sensors consist of two high doped silicon electrodes. Usually, for both pressure measurements, one electrode is anisotropic etched to obtain a sensitive membrane and the other one is solid with a carbon nanotubes (CNTs) array.

13

## **SZÉN NANOCSŐ NYOMÁSÉRZÉKLŐK**

The field emission sensor works on the principle that the field emission current is correlated with the electrical field intensity, i.e. the anode-emitter distance when the applied voltage is fixed.

The capacitive sensor takes advantage of CNTs dimensions to increase the surface. This means that the CNTs array in the emission sensors serves as the emitter source of electrons between the cathode and the anode in the electric field and the CNTs arrays in the capacitive sensors increase the surface of the electrodes, which are similar to a plate capacitor.

14

## SZÉN NANOCSSŐ NYOMÁSÉRZÉKLŐK

The pressure sensors are very important microelectronic devices. We are able to recognize several types of them mostly divided due to their function principles. The CNT are promising materials with a wide range of use.

15

## SZÉN NANOCSSŐ NYOMÁSÉRZÉKELŐK: MÁSFÉLE MŰKÖDÉSI ELVEK

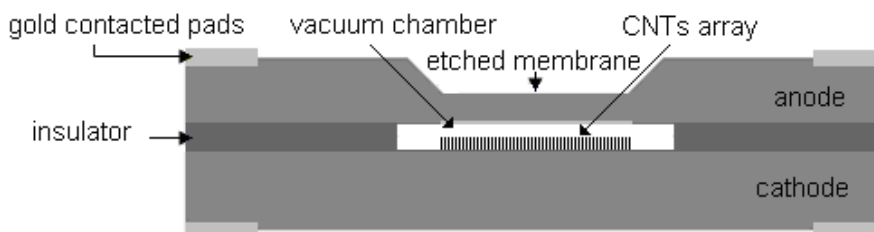
Nyomásérzékelő a CNT téremissziós áramának mérésével.

Elv: a téremissziós áram rögzített feszültség mellett az elektromos tér, azaz az anód-emitter távolság (igen erős) függvénye. Az érzékelő membránjára ható nyomás azt meghajlítja, így az membrán alkotta anód és a CNT emitter "erdő" közötti távolság lecsökken.

16



## NYOMÁSSZENZOR: CNT TÉR-EMISSZIÓ



A CNT "erdő" téremissziós tulajdonságain alapuló nyomásérzékelő keresztmetszeti vázlata. A szerkezet lényegében egy szokásos Si alapú nyomásérzékelő módosítása.

17

## SZÉN NANOCSŐ NYOMÁSÉRZÉKELŐK: MÁSFÉLE MŰKÖDÉSI ELVEK

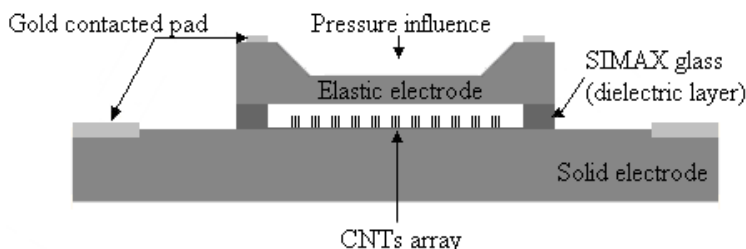
Nyomásérzékelő a CNT "erdő"-t alkotó nanocsövek nagy effektív felületének hasznosítása.

A szokásos MEMS kapacitív jelkiolvasású nyomásérzékelők fő limitáló tényezője a kis elektródafelület, mely meghatározza az eszköz kapacitását.

CNT "erdő" beépítésével lehetségessé válik a kapacitás megnövelése.

18

## NYOMÁSSZENZOR: CNT ELEKTÓDA-KAPACITÁS



A CNT "erdő"-t alkotó szén nanocsövek, mint elektródák kapacitásán alapuló nyomásérzékelő keresztmetszeti vázlata. A szerkezet lényegében egy szokásos Si alapú nyomásérzékelő módosítása.

19

## CNT "ERDŐ" ELŐÁLLÍTÁSA

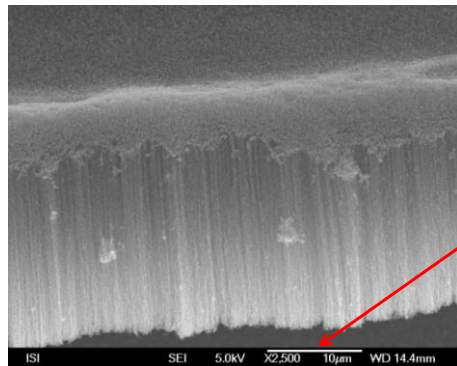
The nanotubes were prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) on the silicon wafer with a patterned iron catalytic layer.

CNTs were deposited exploiting plasma enhanced chemical vapour deposition in an atmospheric pressure microwave torch. The main advantages of this technique are the time of deposition and absence of the vacuum system. The anode was made by anisotropic wet etching of silicon in potassium solution to create a membrane.

The CNTs were grown on silicon substrates coated with a thin iron catalytic layer (10 nm thick) which was vacuum-evaporated. The substrates with the catalytic layer were directly used for the deposition of nanotubes.

20

## CNT "ERDŐ" SI FELÜLETEN

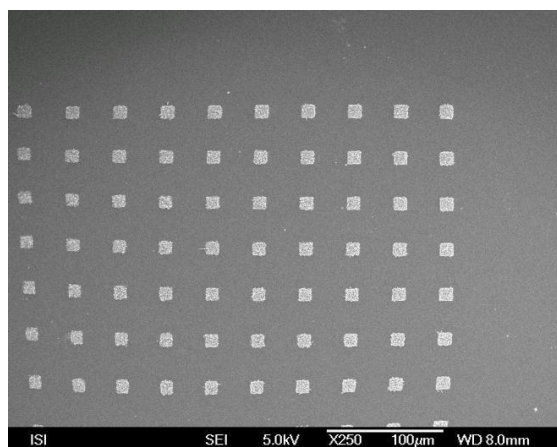


Lépték: 10 µm

CNTs deposited on the silicon electrode. The nanotubes were prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) on the silicon wafer with a patterned iron catalytic layer. Thin CNTs with a diameter of about 100 nm were standing vertically perpendicular to the substrate due to a crowding effect.

21

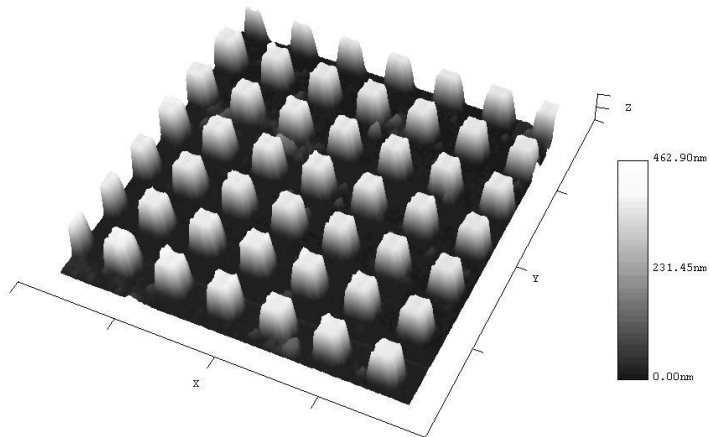
## CNT "ERDŐ" SI FELÜLETÉN



SEM analysis of CNTs array.

22

## CNT "ERDŐ" SI FELÜLETÉN

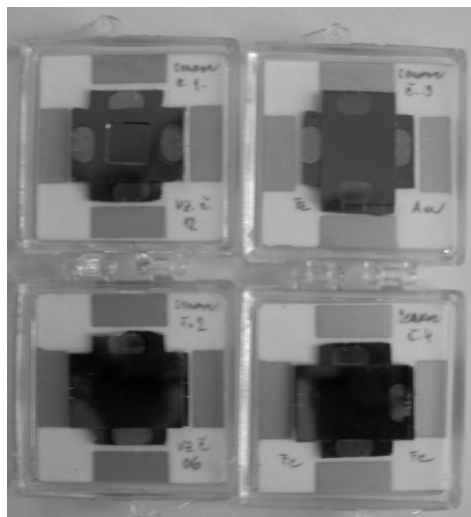


Scan Distance (19.58 $\mu$ m)  
Z Distance (462.90nm)

AFM analysis of CNTs array.

23

## CNT ALAPÚ KAPACITÍV ÉRZÉKELŐ



Practical realizations of the capacitive sensor.

24

## **CNT SZENZORIKA: SZÉN NANOCSŐ GÁZÉRZÉKELŐK**

A szén nanocsövek egyedülálló geometriájuk, fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt igen ígéretes objektumok gázok/gőzök érzékelése szempontjából is. A nanométeres tartományba eső átmérő, valamint az ebből adódó kvázi-egydimenziós elektronszerkezet folytán a falba épül hibák, idegen atomok, kapcsolódó funkciós csoportok jelentősen módosíthatják az elektronszerkezetet és így a vezetési tulajdonságokat.

Az egyfalú, félvezető szén nanocsövek vezetőképességét megváltoztathatják egyes, a környező légtérből fiziszorbeált, vagy kemiszorbeált molekulák, mint például  $\text{NO}_2$ , vagy  $\text{NH}_3$ , de számos más molekulára is vannak kísérleti adatok.

25

## **CNT SZENZORIKA: SZÉN NANOCSŐ GÁZÉRZÉKELŐK**

Elméleti számítások szerint is szerves molekulák, mint például a benzol adszorpciója jelentsen megváltoztathatja az egyfalú szén nanocsövek vezetőképességét.

Nanocsövek segítségével akár ppm gázkoncentráció is érzékelhető. Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy ezeket a kísérleteket ultra-nagy vákuumban vagy ellenőrzött légkörben végezték, azaz a mindennapi életben, ahol szobalevegőben kell valamilyen gázt/gőzt érzékelni, más érzékenységi határok várhatóak. Mivel a nanocső felületével érintkező légtérből fiziszorbeált molekulák jelentsen befolyásolni tudják a szén nanocső tulajdonságait, lehetőség van a szén nanocsövek gázszenzorokként való alkalmazására szobalevegőben is.

26

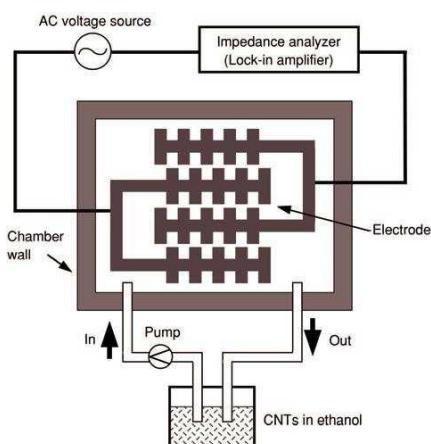
## CNT SZENZORIKA: SZÉN NANOCső GÁZÉRZÉKELŐK

Az előállítás illetve módosítás – például szándékosan létrehozott szerkezeti hibák, vagy specifikus érzékelő molekulák „lehorgonyzása” a cső külső felületén - különbözősége más és más molekulákra érzékeny nanocsöveket eredményezhet, így több, jól megválasztott nanocső minta felhasználásával lehetőség nyílik a környezetben található gázok/gőzök felismerésére. Azaz, egy ilyen érzékel képes „ujjlenyomatot venni” valamely detektálni kívánt gázzól/gőzről, majd a továbbiakban azonosítani annak jelenlétét a környezetben.

27

## CNT GÁZÉRZÉKELŐK: ELŐÁLLÍTÁS

Intedigitális szerkezet



MWNT felvitele:

Etanolos szuszpenzióból

A csövek a magasabb térerősségek irányába igyekeznek

A struktúra réseiben csapdába esnek

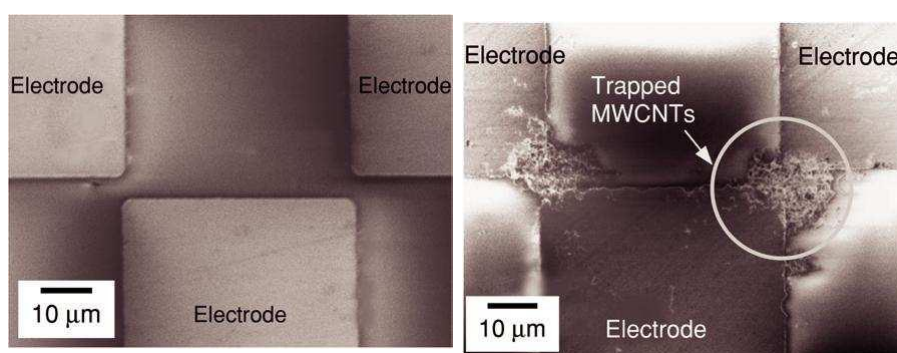
28

## CNT SZENZORIKA

Makroszkópos szinten a szén nanocsövek fekete, vattaszer anyagként viselkednek, kivételt képeznek azok az esetek, amikor a fizikai - kémiai hatások (tisztítás, funkcionálizálás, stb.) hatására a nanocsövek „göngyökké” állnak össze. A nanocsövek elhelyezése a kívánt helyre fontos és gyakran nehéz feladat. A leggyakrabban alkalmazott és egyben legegyszerűbb módszer az, ha valamilyen illékony szerves oldószerben (alkohol, toluol, acetón, stb.) ultrahangos rázással megfelelő koncentrációjú szuszpenziót hozunk létre a szénnanocsövekből. A gázérzékelket etanolos nanocsuszpenzió ellenrözt ülepitésével állítottuk el.

29

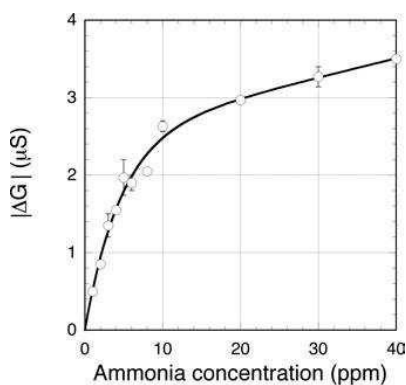
## CNT SZENZORIKA



Az aktív terület az etanolos kezelés előtt, illetve után.

30

## CNT GÁZÉRZÉKLŐK: KARAKTERISZTIKA



Eredmények:

Jól reprodukálható karakterisztika

Alacsony koncentráció-  
Tartományban is

Detektálás alsó határa:  $\approx$ ppm

Válaszidő  $\approx$  1perc

31

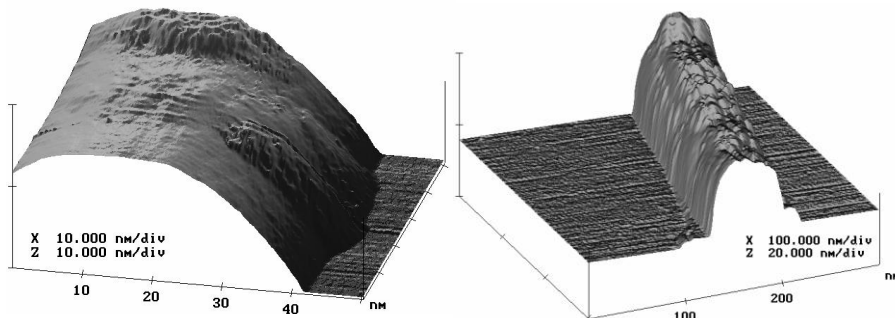
## CNT SZENZORIKA

Makroszkópos szinten a szén nanocsövek fekete, vattaszer anyagként viselkednek, kivételt képeznek azok az esetek, amikor a fizikai - kémiai hatások (tisztítás, funkcionizálás, stb.) hatására a nanocsövek „göröngyökké” állnak össze. A nanocsövek elhelyezése a kívánt helyre fontos és gyakran nehéz feladat. A leggyakrabban alkalmazott és egyben legegyszerűbb módszer az, ha valamilyen illékony szerves oldószerben (alkohol, toluol, aceton, stb.) ultrahangos rázással megfelelő koncentrációjú szuszpenziót hoznak létre a szén nanocsövekből. A gázérzéklőket etanolos nanocső szuszpenzió ellenőrzött ülepitésével állították elő.

32



## SZÉN NANOCső GÁZÉRZÉKELŐK



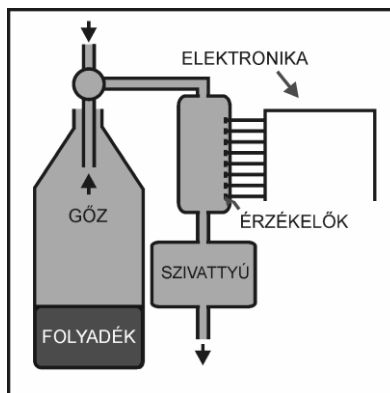
Funkcionalizált szén nanocsövek (STM felvételek).

a) golyósmalomban funkcionalizált szén nanocső, jól megfigyelhető a funkciós csoportok „szigetszerű” elhelyezkedése;

b) folytonosan funkcionalizált szén nanocső.

33

## SZÉN NANOCső GÁZÉRZÉKELŐK



CNT gázérzékelők vizsgálatára szolgáló mérési összeállítás vázlatja

34

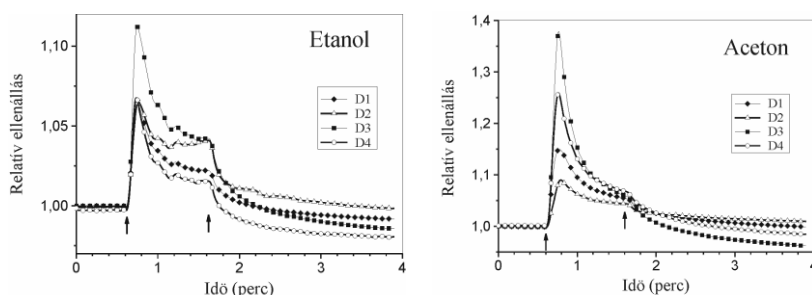
## SZÉN NANOCSSŐ GÁZÉRZÉKELŐK

A vizsgálatok szerint szinte minden nanocső minta reagált szinte minden gőzre, de nagyon eltérő mértékben. Nagyszámú minta estén, melyek egymástól eltér módon reagáltak a kiválasztott gőzökre, részletesen vizsgálták a minták stabilitását majd az ellenállásváltozást etanol, aceton, és más gőzök jelenlétében.

A mérés folyamán állandó sebességgel áramoltatták levegőt vagy levegő-gőz keveréket az érzékelő fölött. A mérés kezdetekor szobalevegőt áramoltattak és elektronikusan normálták az ellenállások értékét. A normálás segítségével kiküszöbölhető volt a levegő hőmérséklet- és páratartalom-változása miatt megjelenő lassú ellenállás-változás. Egy perc után kicserélték a levegőt a mérendő gőz és levegő keverékére, majd újabb egy perc elteltével ismét visszakapcsolták a szoba levegőjét.

35

## SZÉN NANOCSSŐ GÁZÉRZÉKELŐK



Különböző CNT érzékelők válasza etanolra illetve acetonra. D1 és D4 SHCH<sub>3</sub> illetve Cl<sub>2</sub> légkörben tört, katalitikus bontással előállított többfalú szén nanocső; D2 elektromos ívkisüléssel előállított egyfalú nanocső; D3 pedig elektromos ívkisüléssel víz alatt előállított többfalú nanocső.

36

## SZÉN NANOCSSŐ GÁZÉRZÉKELŐK

A görbék alakját a vizsgált gáz abszorpciója és deszorpciója határozza meg, de a korábban vizsgált gáz deszorpciója miatt megjelenő lassú ellenállás-csökkenés is látható.

A mérések előtt szobahőmérsékleten, 1 liter térfogatú edényben állították elő a vizsgált folyadék telített gőzét, majd ezt a gázt szívták a detektorra. A szívás eredményeként levegő áramlik a gáz helyére, ezért a mérés alatt csökken a vizsgált gáz koncentrációja, ami a detektor ellenállásának csökkenéséhez vezet.

37

## SZÉN NANOCSSŐ GÁZÉRZÉKELŐK

Jól megválasztott, párhuzamosan működő detektorsorozat esetén a különböző gázokra különböző relatív ellenállás-változás kombinációt kapható. Ha a mérésvezérlő elektronikát ismert gőzök felhasználásával „betanítják” (kalibrálják, azaz „ujjlenyomatot” vesznek), akkor az elektronika képes lesz arra, hogy a detektorsorozat ellenállásainak változásából azonosítsa az ismeretlen gázt. A tipikus felismerési idő a 20 – 30 másodperc tartományban van, ami igen jelentős előnye a szén nanocső alapú detektoroknak a klasszikus detektorok jóval hosszabb válaszidejével szemben.

38

## SZÉN NANOCső GÁZÉRZÉKELŐK: ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTÉKELÉS

Megvizsgálták több, eltérő tulajdonságú szén nanocső hálózat elektromos ellenállását különböző gáz/levegő keverék jelenléte esetén és kiválasztották azokat a nanocsöveket melyek egymástól eltér módon reagáltak a vizsgált gőzökre. Több nanocső detektor egyidejű vizsgálatával azonosítható a készülékbe vezetett gáz, azaz sikerült szén nanocső érzékelővel működő "mesterséges orr" prototípusát létrehozni.

A tárgyalt témákkal kapcsolatos további anyagok találhatóak az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet Nanoszerkezetek Osztály honlapján ([www.nanotechnology.hu](http://www.nanotechnology.hu))

Forrás: Koós Antal Adolf, Fizikai Szemle 2006 (7) p. 226-229<sup>39</sup>

## A JÖVŐ ÚTJA A GRAFÉN?

Physica E 44 (2012) 1528–1534



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Physica E

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/physe](http://www.elsevier.com/locate/physe)



Zeptogram sensing from gigahertz vibration: Graphene based nanosensor

S. Adhikari, R. Chowdhury\*

*Multidisciplinary Nanotechnology Centre, Swansea University, Singleton Park, Swansea SA2 8PP, UK*

Zeptogramm érzékelés: gigahertzes mechanikai rezgés

Zepto- (prefixum)  $10^{-21}$ , zeptogram =  $10^{-21}$  gr

Egy carbon (szén) atom  $2 \times 10^{-23}$  gr, 1 zgr kb. 50 szénatom 40

## A JÖVŐ ÚTJA A GRAFÉN?

### Zeptogram sensing from gigahertz vibration: Graphene based nanosensor

We develop the mathematical framework for using single layer graphene sheet as nanoscale label-free mass sensors. Graphene resonators are assumed to be in the cantilevered configuration. Four types of mass loadings are considered and closed-form equations are derived for the frequency shift due to the added mass. Using the potential and kinetic energy of the mass loaded graphene sheets, generalised non-dimensional calibration constants are proposed for an explicit relationship between the added mass and the frequency shift. These equations in turn are used for sensing the added mass. Numerical results illustrate that the sensitivity of graphene sensors is in the order of gigahertz/zeptogram. We show that the performance of the sensor depends on the spatial distribution of the attached mass on the graphene sheet.

41

## A JÖVŐ ÚTJA A GRAFÉN?

New class of sensors were developed following the discovery of fullerene and carbon nanotube (CNT).

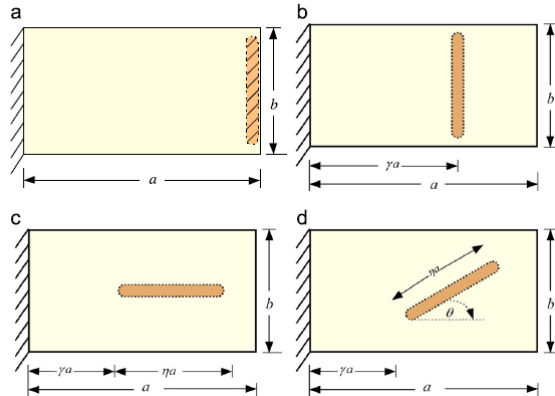
Electronic sensors made of fullerene were very sensitive to any adsorbed molecule.

Electron transport through CNT is influenced by the functionalisation of side walls and therefore, by controlling the defect sites one can enhance the sensitivity of the sensor.

However, the recent discovery of graphene has opened completely new area that promises ultra-sensitive and ultra-fast electronic sensor due to low electrical noise materia

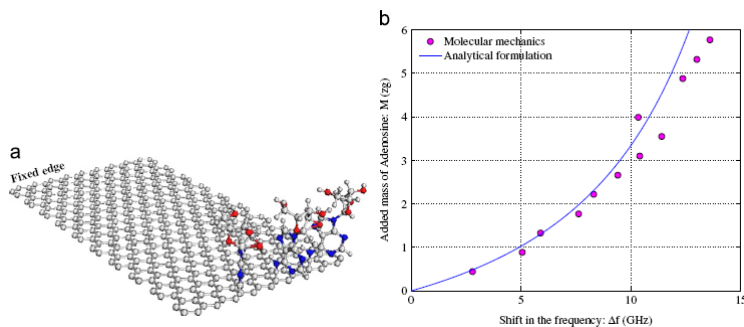
42

## SLGS RESONATOR



Configurations of attached masses in a cantilevered SLGS resonator. (a) Masses at the cantilever tip in a line; (b) masses in a line along the width; (c) masses in a line along the length; and (d) masses in a line with an arbitrary angle.

## SLGS RESONATOR: PÉLDA



Identified attached masses from the frequency-shift of a cantilevered SLGS resonator for case (a). The SLGS mass is 7.57 zg and the mass of each adenosine molecule is 0.44 zg. The proposed approach is validated using data from the molecular mechanics simulations. Up to 12 adenosine molecules are attached to the graphene sheet. (a) SLGS with adenosine molecules at the cantilever tip in a line and (b) identified mass from the frequency shift.

## SZÁMÍTÁSOK EREDMÉNYEI

In this theoretical study, we investigated the possibility of using single layer graphene sheet (SLGS) as a nanoscale label-free mass sensor. The shift in the resonance frequencies due to the additional mass is exploited in the proposed sensor. We observe that the performance of the sensor depends on the spatial distribution of the attached mass on the graphene sheet. The SLGS resonator is assumed to be in cantilevered configuration.

Our analysis show that by placing the bio- molecules at the edge of the graphene sheet results in the most sensitive sensor. Further research will include the dynamics of the subgrade which is essential for immobilising the bio-molecules on to the graphene sheets.

Significant work is also necessary to physically realise a graphene based mass sensing resonator where the analytical expressions developed in this paper would be utilised.

45

## VÉGE

46