

ÉRZÉKELŐK

Dr. Pődör Bálint

Óbudai Egyetem KVK Mikroelektronikai és Technológia Intézet

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



2013/2014 2. félév

1

NANOÉRZÉKELŐK ÉS NEMS

Nanoérzékelők

és

Nanoelektromechanikai rendszerek
Nanon-Electro-Mechanical Systems (NEMS)

2

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

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

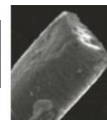
MEMS:

$1\mu\text{m} < \text{jellegzetes méret} < 1\text{mm}$

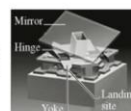
NEMS:

jellegzetes méret $< 1000\text{nm}$

Emberi hajszál
 $50\text{-}100\mu\text{m}$



Digitális
vetítő tükör
(DMD) $14\mu\text{m}$



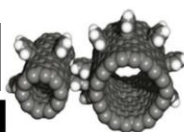
Vörös-
vérsejt
 $8\mu\text{m}$



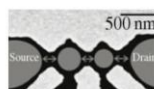
Szénatom
 $0,16\text{ nm}$



DNS
 $2,5\text{ nm}$



Molekuláris CNT
tengelykapcsoló
 $10\text{-}100\text{ nm}$



Kvantumpötty
tranzisztor
 300nm

MÉRÉS ÉS MANIPULÁCIÓ A NANOVILÁGBN

A nanométeres mérettartományban nem elegendő már a hagyományos optikai mikroszkópok maximális felbontóképessége sem, ezért új, a fénymikroszkópoktól alapelveiben is különböző eszközökre van szükség a nanostruktúrák megfigyelésére.

A nanotudomány és nanotechnológia szempontjából döntő lépésnek bizonyult az ún. pásztázószondás mikroszkópok (*Scanning Probe Microscope, SPM*) különböző válfajai elvének felismerése és a megfelelő készülékek kifejlesztése, melyek nem "átvilágításon" vagy reflexión alapulnak, hanem új elven, azaz az alkalmazott szondának és a minta felületével illetve a minta felületén lévő atomokkal való kölcsönhatásán alapulnak. Az úttörő itt az 1981-ben magalkotott pásztázó alagútmikroszkóp (*Scanning Tunneling Microscope, STM*) volt,

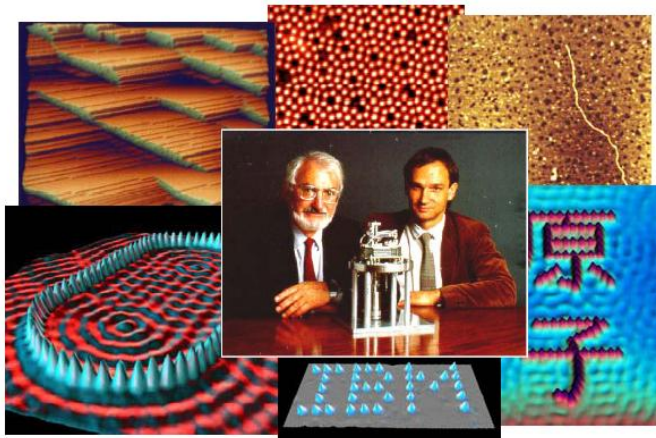
5

PÁSZTÁZÓSZONDÁS MIKROSKÓPIA

Az 1980-as és 1990-es években a nanokémia és nanofizika megkezdhetette az egyedi nanorészecskék és egyedi molekulák világának birtokba vételét, mivel újfajta mikroszkópok és eljárások egész sora jelent meg. A pásztázó alagútmikroszkópok ([Scanning Tunneling Microscope -STM](#)) és az atomerő mikroszkópok ([Atomic Force Microscope -AFM](#)) már nem csak bepillantást engednek ebbe a világba, hanem kialakulóban vannak eljárások az anyag nanométeres finomságú megmunkálására is. Évről évre új mérési eljárások és műszerek, valamint új megmunkálógépek születnek, új nanotechnológiai laboratóriumok épülnek.

6

PÁSZTÁZÓ SZONDÁS MIKROSKÓPOK



SPMs mark the beginning of nanotechnology

STM (Scanning Tunneling Microscope)

1981: Gerd Binnig, Heinrich Rohrer (IBM, Zürich), Nobel: 1986

(Ernst Ruskával megosztva, aki a SEM feltalálója)

AFM (Atomic Force Microscope) 1986: Binnig, Rohrer, Quate

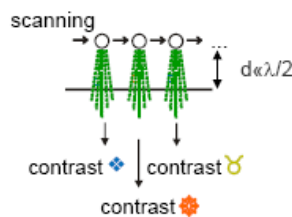
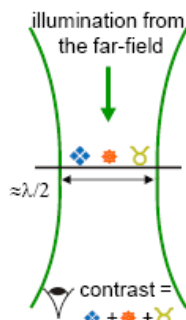
7

PÁSZTÁZÓSZONDÁS MIKROSKÓP ELVE

Scanning Probe Microscopy, SPM

NEM távolférési effektus, gerjesztés, illetve megfigyelés a közeltérben (lokális érzékelés).

Feloldás nem függ a hullámhossztól, hanem a szonda méretétől, a felülettől való távolságtól.



8

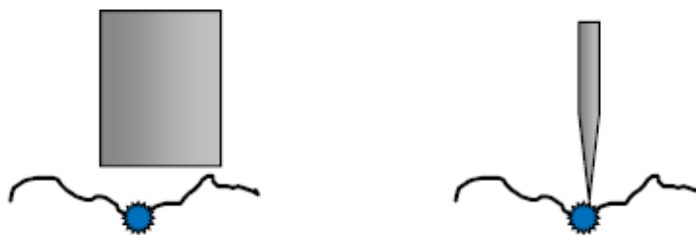
PÁSZTÁZÓSZONDÁS MIKROSKÓP (SPM)

Pásztázószondás mikroszkóp (*Scanning Probe Microscope*, SPM):

Feloldóképesség:

A szonda geometriai mérete $\Rightarrow$ a szonda legyen kicsi

A szonda-mintafelület távolsága $\Rightarrow$ szonda legyen hegyes (pontszerű)

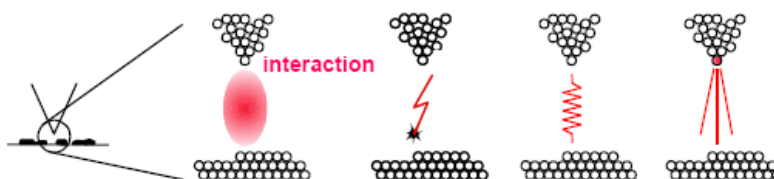


A pásztázószondás mikroszkóp a felületet érzékeli.

9

PÁSZTÁZÓSZONDÁS MIKROSKÓPIA: KÖLCÖNCHATÁSI MECHANIZMUSOK

Különböző kölcsönhatások, különböző SPM típusok:



A kölcsönhatás jellege határozza meg, hogy a minta milyen tulajdonságát érzékeli.

A kölcsönhatás erőssége meghatározza, hogy a mintát **megfigyeljük**, vagy **módosítjuk**.

Az SPM mikroszkóp és szerszám/eszköz is egyben!

10

PÁSZTÁZÓSZONDÁS MÓDSZEREK

Név	Működési elv	Előnyök	Hátrányok
Pásztázó alagútmikroszkóp STM (<i>Scanning Tunneling Microscope</i>)	Minta és SPM hegy közötti alagútáram mérése	- Nem igényel mintaelőkészítést - Nincs szükség különleges atmoszférára	- Csak vezető (esetleg félvezető) minta vizsgálható
Atomerő-mikroszkóp AFM (<i>Atomic Force Microscope</i>)	Minta és AFM hegy közötti erőhatás mérése	- Sokrétű felhasználás - Nem igényel mintaelőkészítést - Nincs szükség különleges atmoszférára	- Atomi felbontás csak speciális körülmények között érhető el - Rezgésre fokozottan érzékeny
Köztér optikai Mikroszkóp (<i>Scanning Near-Field Optical Microscope</i> , SNOM)	Rendkívül kis apertúrájú fényforrást használó transzmissziós, vagy reflexiós optikai	- Spektroszkópiai alkalmazás - Diffrakciós limit nem korlátozza a felbontást	11

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.

NANOÉRZÉKLEŐK

Előnyök:

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

Alkalmasak kis tömegű (mennyiségű) minták analízisére

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

13

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 , $1 \text{ }\mu\text{m}^3$ and 1 nm^3 ?

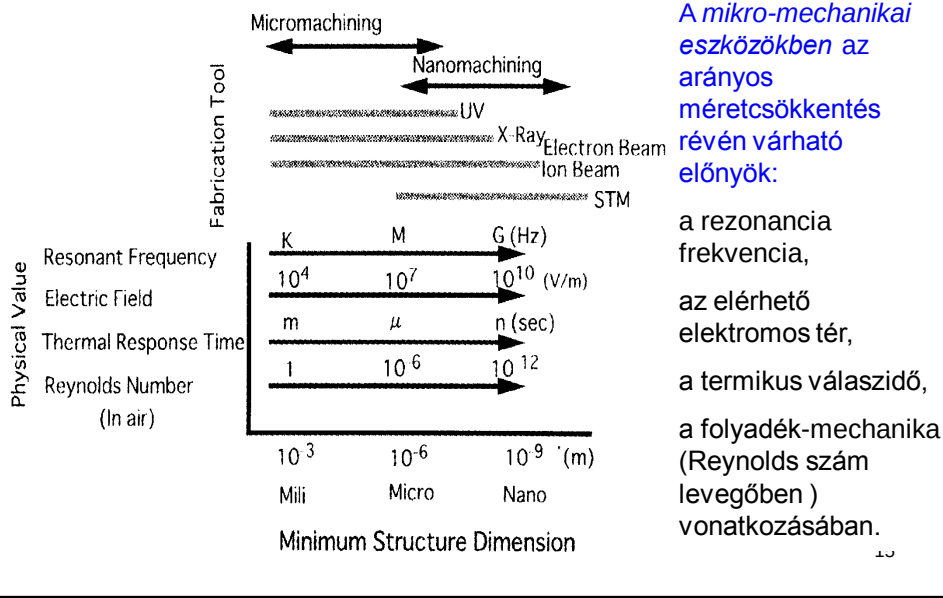
- Assume atomic size $\sim 0.25 \text{ nm}$,

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

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

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

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 ÉS MEMS

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 gázérzékelő MEMS-eszközök leggyakrabban használt anyaga a fémoxid-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 nanoméreteket szintjéig csökkenteni, az eszköz jóval szélesebb tartományban vezérelhető, és a beállási sebesség is drasztikusan megnő.

NANOTECHNOLÓGIA ÉS MEMS

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

17

NANOSZERKEZET ÉS GÁZÉRZÉKELÉS

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

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

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

18

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.

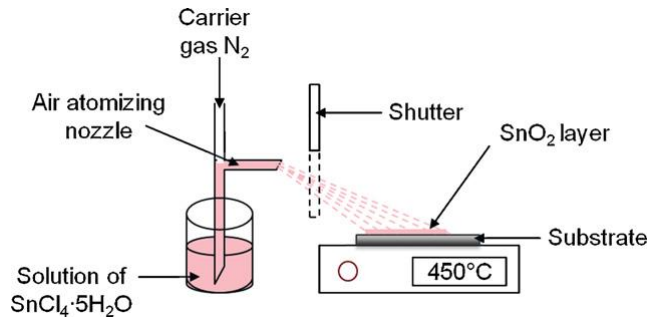
19

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.

20

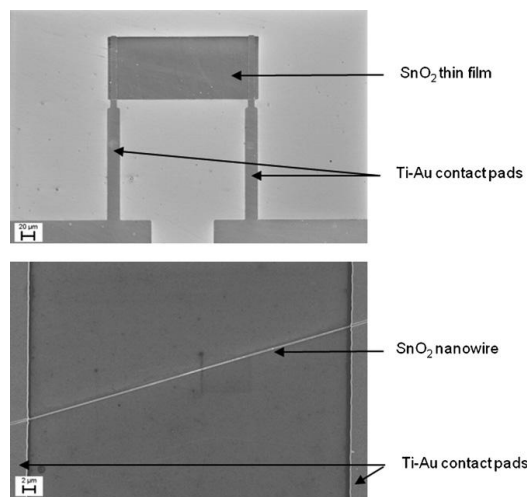
PREPARATION OF SnO₂ NANOWIRES



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.

21

SnO₂ NANOBUZAL



SEM images of the SnO₂ thin film and SnO₂ nanowire sensor.²²

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.

23

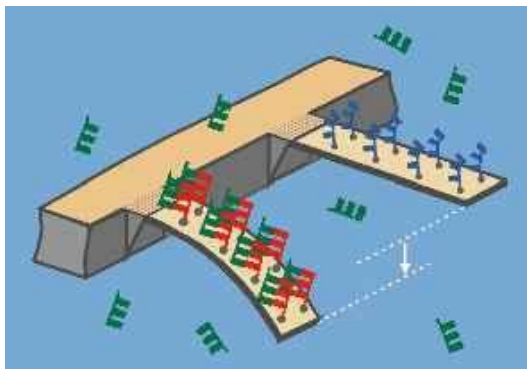
NANOÉRZÉKELÉS: BIOÉRZÉKELÉS

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 jobbára közvetett jelátalakítással, azaz valamilyen további fizikai/elektromos konverzió közbeiktatásával valósítható meg.

24

NANOÉRZÉKELÉS: BIOÉRZÉKELÉS



Egy nanomechanikai detektálási elv: a MEMS-eszközben megvalósított nanovastagságú rezgőnyelv-pár felületét megfelelő receptor-bevonattal érzékenyítik. Ha az egyik rezgőnyelv felületére jutott 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.

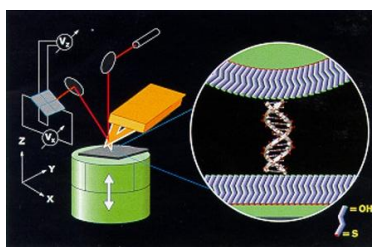
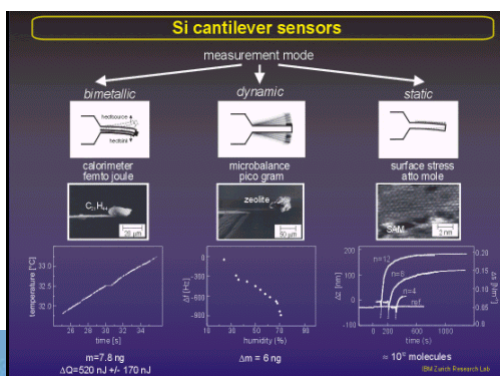
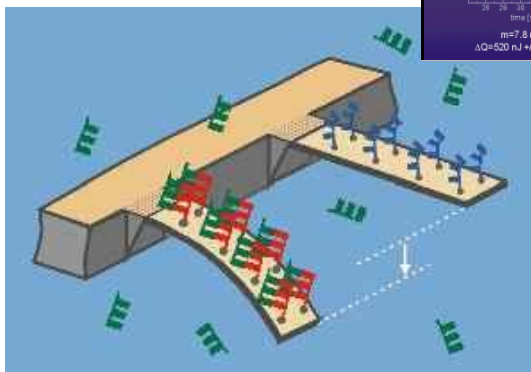
25

NANOÉRZÉKELÉS: BIOÉRZÉKELÉS

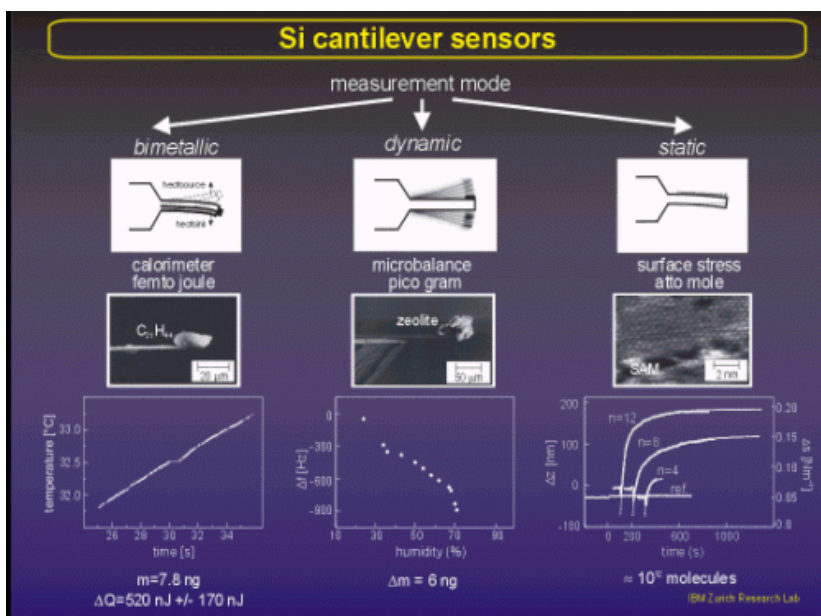
A biológiai detektálás sajátossága ugyanakkor, hogy a kémiai érzékeléssel szemben rendkívül szelektív. A biológusok rendelkeznek a molekuláris azonosításra megfelelő, nagyságrendi változásokat előidéző ligand-receptor felismerő rendszerekkel, mint az antitest-antigén, enzim-szubsztrát kölcsönhatások, a DNS-hibridizáció, ioncsatornák stb. A mikrorendszerekben nanofolyadékmennyiségek transzportjának megvalósítása nanocsatornák 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.

26

NANO SZENZOROK



Si NANOMECHANIKAI ÉRZÉKELŐK



Nanoerőmérés rezgőnyelves módszerrel

a.) **A legmagasabb mért rezonancia-frekvencia 380 MHz.** (Cornell University)

(b) **Ultravékony rezgőnyelv** (Stanford University and IBM's Almaden R.C.)
(Sz.: 5 μm , H.: 260 μm)

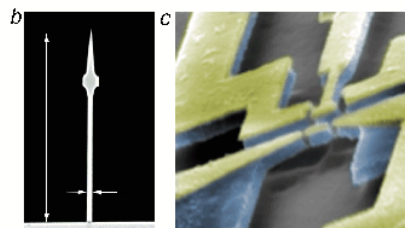
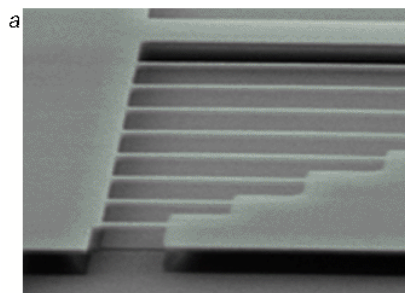
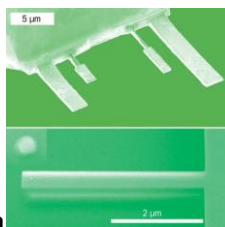
A rezgőnyelv eltérítésével attonewton (10^{-18} N) nagyságú erőt mértek.

<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)

29

"REZGŐNYELV" SZENZOR

Egyik végén befogott tartóval (konzol) modellezhető szilícium "rezgőnyelv" szenzor tömegérzékenysége: az eszköz tömege m , a rugóállandója k és rezonanciafrekvenciája f_0 akkor

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

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

A rezonanciafrekvencia Δf megváltozik, 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 .

30

"REZGŐNYELV" SZENZOR

Néhány numerikus érték:

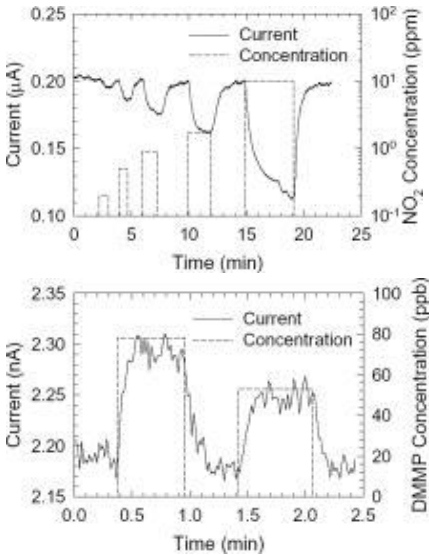
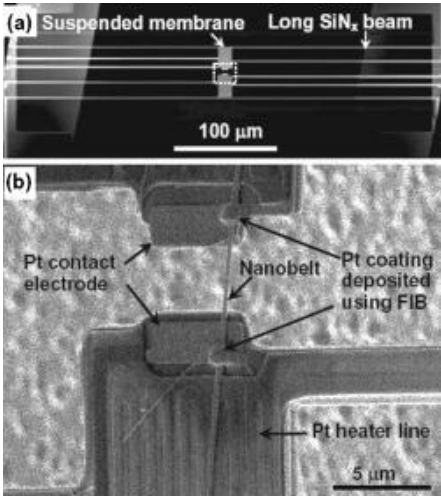
Szélesség (nm)	Magasság (μm)	Hossz (μm)	fo (MHz)	Δf/Δm (Hz/pg)
3000	40	242	33,5 kHz	0,248
700	0,7	21,2	1,77 MHz	3,66x10 ⁴
100	0,5	2,8	15,3 MHz	2,35x10 ⁷

Az érzékenység analitikusan kifejezve

$\Delta f/\Delta m = df/dm = (-1/2)f_o/m$

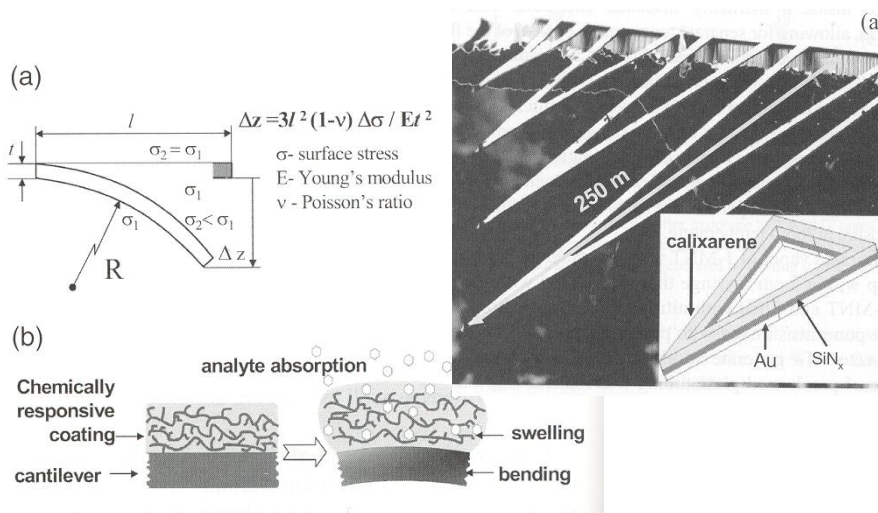
Molekula szintű ideg-gáz érzékelés

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



Uni. Texas, Austin, Georgia Tech. Atlanta

Mesterséges szaglás molekulaszintű érzékenységgel



Kémiai érzékelés: **korlátozott szelektivitás** $\Rightarrow$ processzálás

BIOSZENZOR

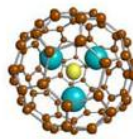
A bioszenzorok (biológiai szenzorok) a kémiai szenzorok alcsoportját alkotják, amelyeknél a felismerő anyag biológiai eredetű, és a szelektív felismerési lépés biológiai folyamatra épül, így lehet enzim-szubsztrát, antigén-antitest, receptor-agonista kölcsönhatás vagy nukleinsav hibridizáció.

A BIOLÓGIA NANOMÉRETSKÁLÁT IMPLIKÁL

Nanomedicine

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

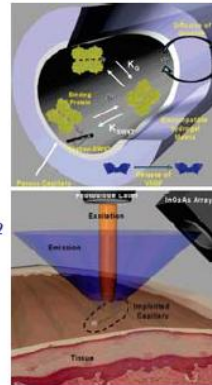
Medical Contrast Imaging¹



Nanoshell Cancer Treatment²



CNT In Vivo Glucose Sensor³

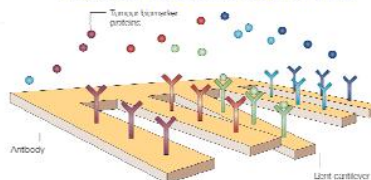


35

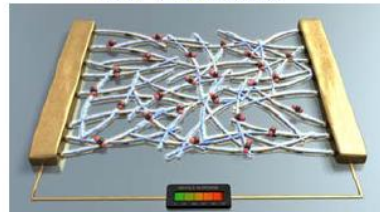
Nanosensors

- 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

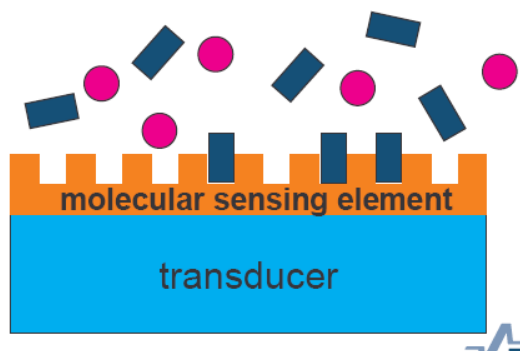


36

BIOSZENZOR

BIOSZENZOR = MOLEKUÁRIS ÉRZÉKELŐELEM + ÁTALAKÍTÓ

BIORECEPTOR + TRANSZDUCER

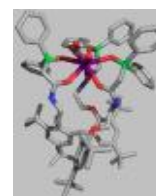


Molekulafelismerés: „kulcs-zár” mechanizmus

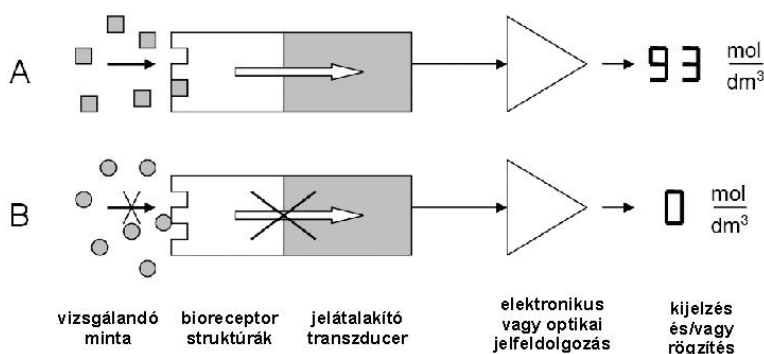
37

Bioérzékelők – az alapelv

- 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,

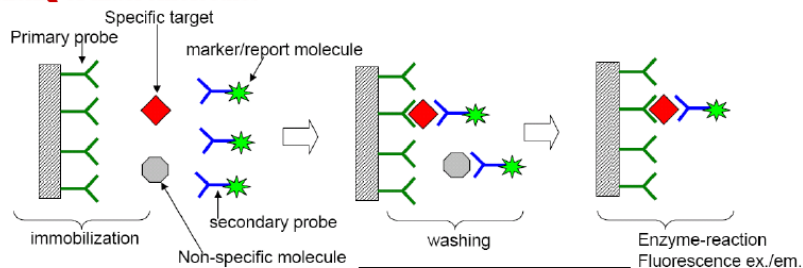


HA
mérhető
jelet
tudunk
generálni
a jelenség
lejátszó-
dásakor.



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

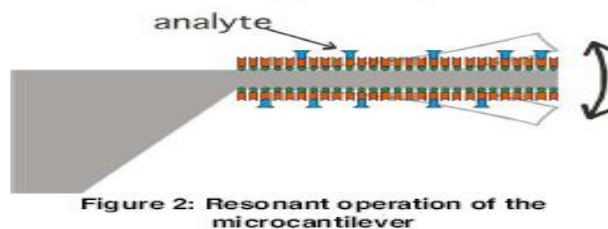
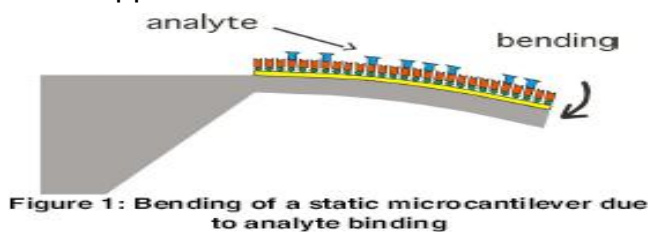
- (1) Enzymes
- (2) Fluorescence tags
nanoparticles
fluorescent dyes
- (3) Radioactive tags



39

FABRICATION TECHNIQUE:

- Cantilever Approach



NANOHUZAL BIOÉRZÉKELŐ

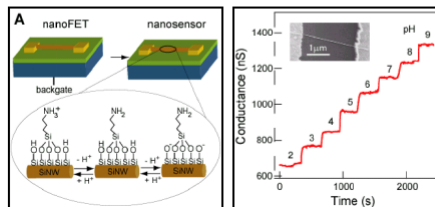
Nanowire nanosensor



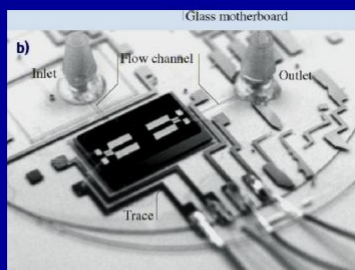
Binding of chemical or biological species to the surface of a nanowire will result in depletion or accumulation of carriers.

The change in carrier concentration due to binding can be directly monitored by measuring the nanowire conductance.

A solid state FET, whose conductance is modulated by an applied gate, is transformed into a nanosensor by modifying the silicon oxide surface. The conductance of modified Si-NWs increases stepwise with discrete changes in pH from 2 to 9. Changes in the surface charge can chemically-gate the Si-NW.



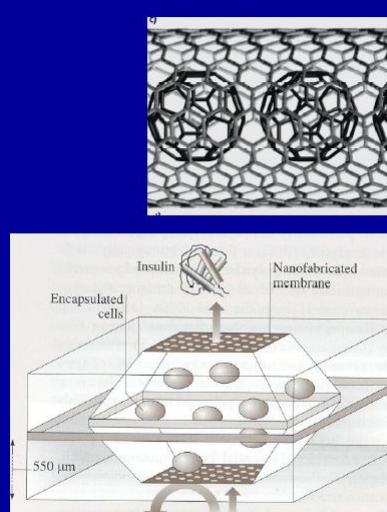
41



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

Nanorendszerű, autoimmun reakciót megakadályozó kapszula.

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



Immun-effektorok **kisméretű polipeptidek**

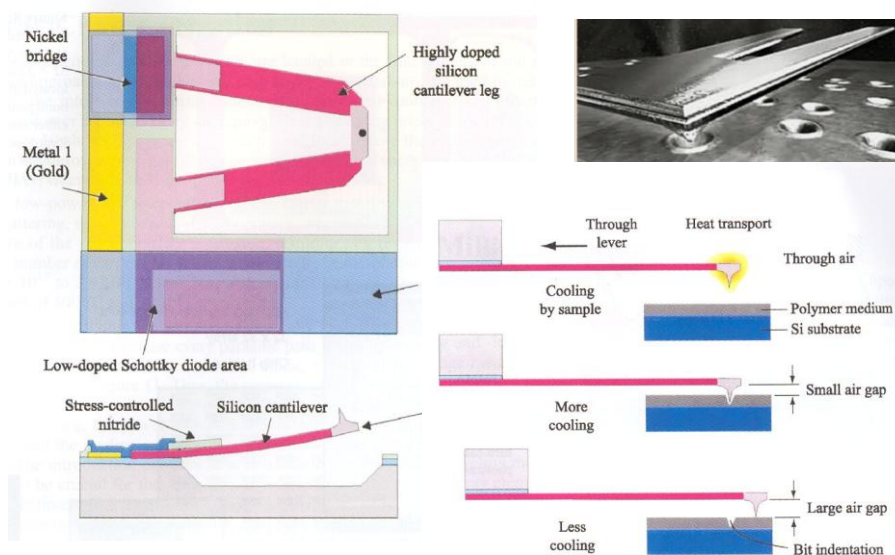
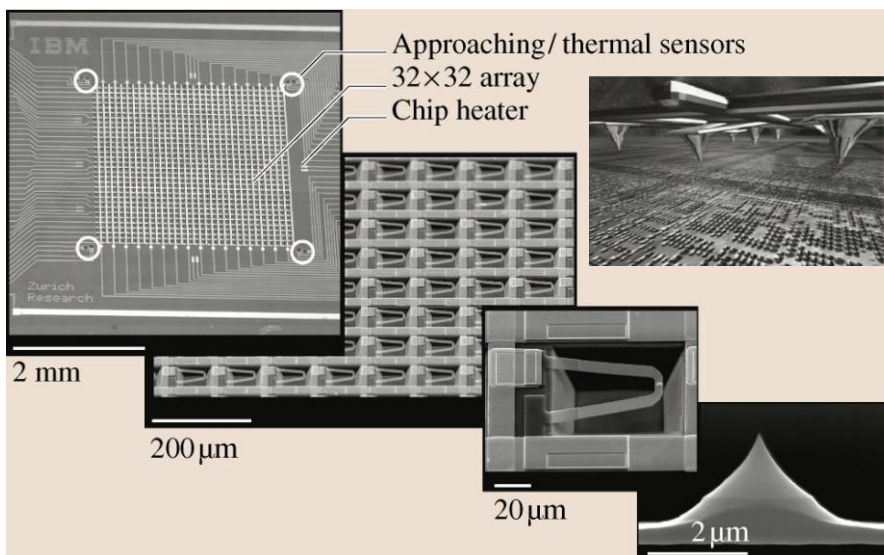
2005.dec.6.

Nanotechnológia - Húzóágazat?



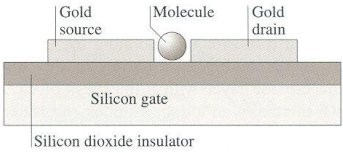
2

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



**Mechanikus adatrögzítés –
termikus kiolvasás. Pásztázószondás írás-olvasás**

a)



Gold source | Molecule | Gold drain

Silicon gate

Silicon dioxide insulator

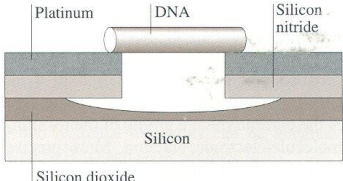
20



21



b)

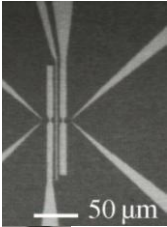
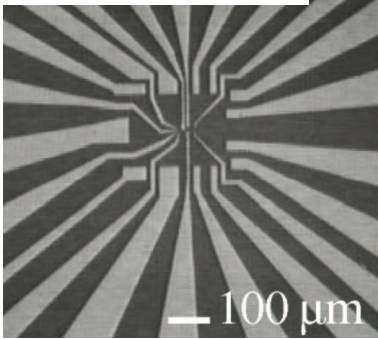


Platinum | DNA | Silicon nitride

Silicon

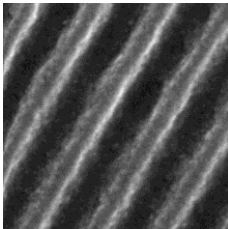
Silicon dioxide

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

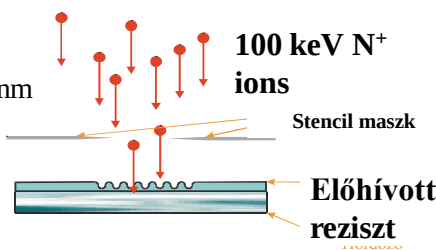



Biofotonika

Rács-csatolt hullámvezető szenzor



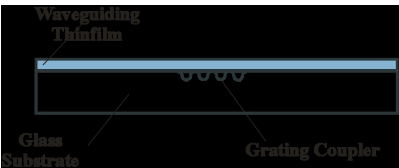
$\Lambda = 380 \text{ nm}$



100 keV N^+ ions

Stencil maszk

Előhívott reziszt



Waveguiding Thinfilm

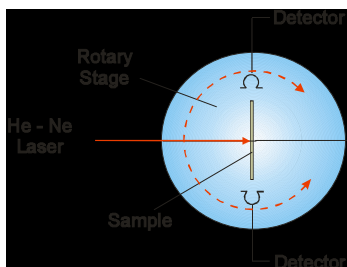
Glass Substrate

Grating Coupler

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

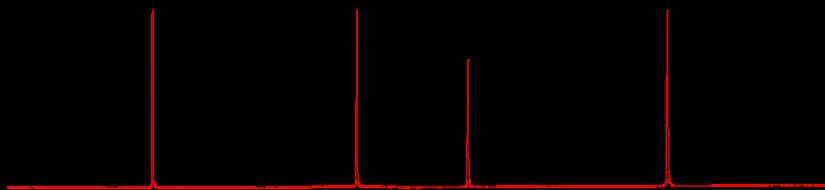
Biofotonika

Rács-csatolt hullámvezető szenzor

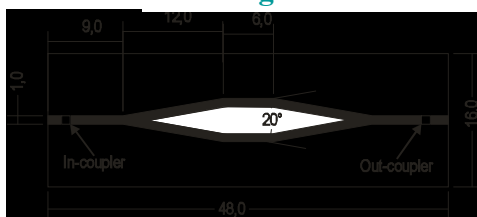


Működési elv:

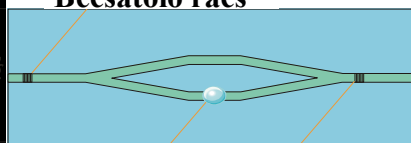
- a vezetett módusok modulációja az adszorbeált réteg által,
- a rezonáns módusok detektálása a forgó-mintatartó pontos szög-beállításával.



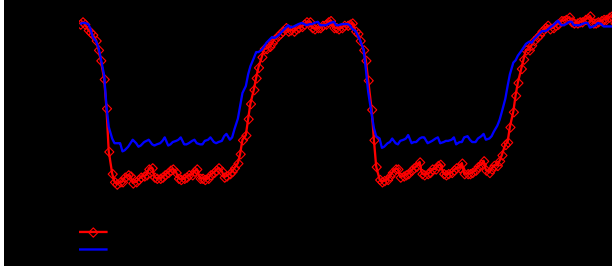
Integrált Mach-Zender interferométer



Beccsatoló rács

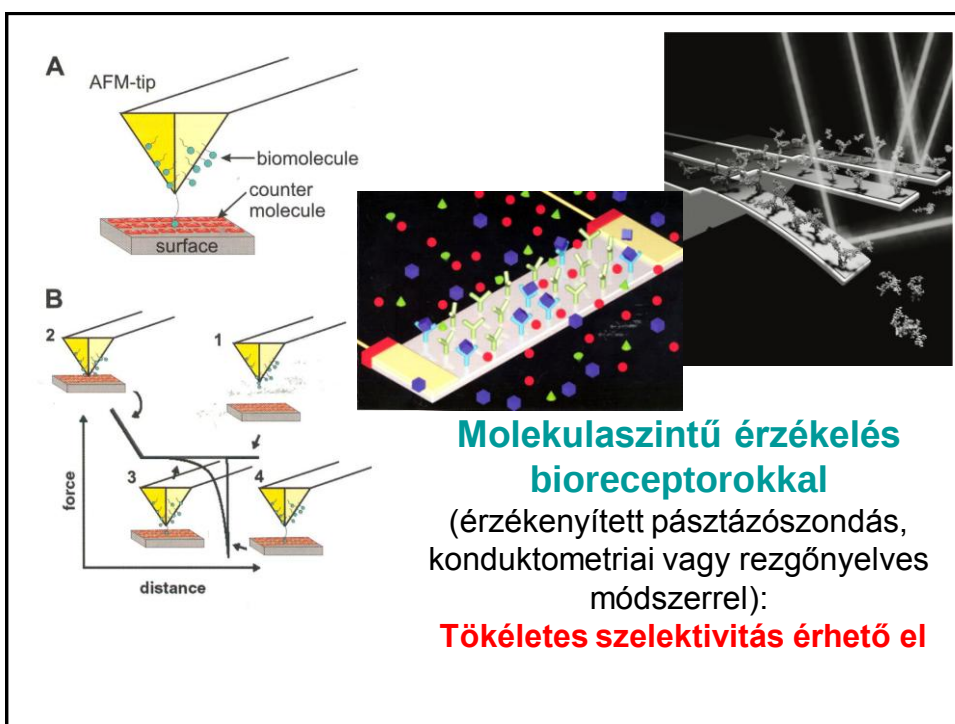


Glicerín-csepp Kicsatoló



A glicerín-csepp periodikus méretváltozására mutatott rendszerválasz

nA hullámvezető technológia adaptációja a bioanyagokhoz,
 n a komplex bioérzékelő rendszer optimalizálása,
 nstabil, hatékony, megbízható működésű érzékelő rendszerek előállítása.



VÉGE