

# Materiály pro nanosystémy a MEMS

# Materiály

Materiály pro nanotechnologie – do následujícího přehledu jsou zahrnuty materiály, které se uplatňují zejména ve strukturách MEMS, v mikro- a nanosenzorech, v nanofluidice, tj. ve strukturách pracujících zejména na fyzikálních principech :

- Prvkové polovodiče : křemík, germanium, selen
- Sloučeniny křemíku : nitrid křemíku, oxidy křemíku, karbid křemíku
- Uhlík: diamant, diamondoidy
- Binární polovodiče : SiGe, GaAs, InP, CdS, CdSe aj.
- Kovy a kovové slitiny : Al, Au, Ag, TiNi, NiFe, TiAl6V4
- Feroelektrika : zirkontitanáty, ZnO
- Polymery : polyimidy, parylen

# Křemík

- monokrystalický, polykrystalický a porézní

# Křemík

- monokrystalický
- používán na membrány, nosníky, složitější součásti, pružné části.
- Snadné mikrobrábění, využívá se anizotropního leptání. KOH a tetrametyl-aluminium hydrofid leptají roviny (100) a (110) asi 400x rychleji než (111), materiál na masky  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Cr, Au. izotropní leptání křemíku je možné v roztoku  $\text{Hf}+\text{HNO}_3$ .
- Možnost suchého leptání : iontové odprašování, reaktivní iontové leptání (RIE = reactive ion etching) s použitím  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$  (masky  $\text{SiO}_2$ ), lepat lze až do hloubky 10 mikrometrů.
- Lze využít dopování bórem, který podstatně zpomaluje leptací procesy .

# Křemík

- Polykrystalický
- používán na povrchové MEMS, často se používá polykrystalický křemík jako substrát a na něm maska  $\text{SiO}_2$  jako obětovaný materiál nebo  $\text{Si}_3\text{N}_4$  jako izolátor.
- Polykrystalický křemík lze deponovat LP CVD, přičemž orientaci zrn lze řídit teplotou substrátu. Během CVD procesu lze dopovat fosforem nebo bórem ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{PH}_3$ ) a ovlivňovat elektrickou vodivost i rychlost leptání.
- Deponované vrstvy mají vysoké vnitřní pnutí (asi 500 MPa), žíháním lze snížit na 10 MPa. V případě potřeby tlustších vrstev lze použít rychlý epitaxní růst (až  $1\mu\text{m}/\text{min}$ ).

# Oxid křemíku $\text{SiO}_2$

- velmi frekventované použití pro konstrukci MEMS, často jako obětovaný materiál. Tento oxid lze rozpouštět rozpouštědly které neatakují křemík.
- Výroba : vrstvy oxidu do tloušťky  $2 \mu\text{m}$  se připravují teplotní oxidací křemíku při teplotě  $900 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  v kyslíkové atmosféře nebo ve vodní páře. Vrstvy oxidu s větší tloušťkou se deponují
- LP CVD, prekurzorem je obvykle  $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ .  $\text{SiO}_2$  v modifikaci křemen jde o monokrystaly vysoké kvality, je opticky transparentní, výborný izolant, vykazuje piezoelektrické vlastnosti.

# Nitrid křemíku $\text{Si}_3\text{N}_4$

- použití jako výborný elektrická izolant, pro povrchovou pasivaci křemíkových součástí, výborné mechanické vlastnosti.
- Metody depozice : LP CVD nebo PE CVD, jako prekurzor obvykle  $\text{NH}_3 + \text{SiH}_2\text{Cl}_2$  , roste jako amorfní, s vysokým vnitřním pnutím, je nutné jej žíhat.
-

# Karbid křemíku SiC

- Pro aplikace ve vysokých teplotách, výborné mechanické vlastnosti: Youngův modul  $E = (300 - 450)$  GPa, je polymorfní (kubický, hexagonální, rombický).
- Je to polovodič se zakázaným pásem  $E_g = (2,3 - 3,2)$  eV. SiC wafery jsou komerčně dostupné. Výroba : homoepitaxe s prekurzory  $\text{SiH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  při  $1300 - 1700$  °C nebo homoepitaxe na křemíku (misfit 20%).
- Amorfnní SiC lze naprašovat nebo deponovat PE CVD.
- Mikroobrábění je obtížné, použitelné jsou pouze elektrochemické metody.



# Germanium

- Mechanické vlastnosti velmi dobré,  $E = 132$  GPa, mez pevnosti (1,5 – 3) GPa.
- Vzhledem ke snadnému mikroobrábění je často používán při stavbě MEMS.
- Ge je prakticky pouze polykrystalické. Příprava tenkých vrstev LP CVD při 325 °C na substráty Si, Ge, SiGe – nelze deponovat na  $\text{SiO}_2$ .
- Leptání je izotropní, směsí  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , která neleptá Si,  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , proto se germanium často používá jako obětovaný materiál.

# SiGe

- Často používán jako obětovaný materiál, protože jej lze deponovat při nižší teplotě než polykrystalický křemík metodou CVD s prekurzory  $\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4$  a to na  $\text{SiO}_2$ .
- Leptat lze pomocí  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Vzhledem k nízké depoziční teplotě jej lze používat v kombinaci s křemíkovými integrovanými obvody.

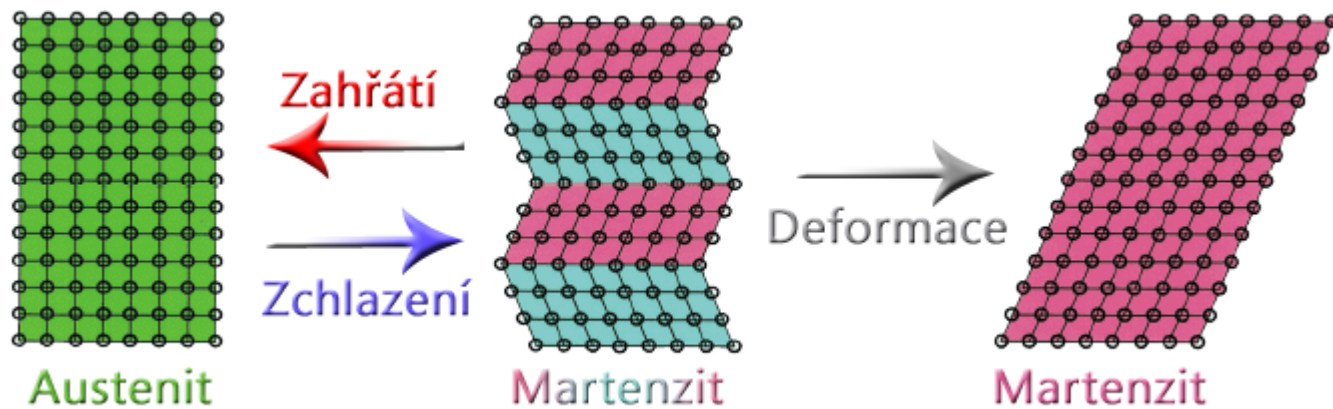
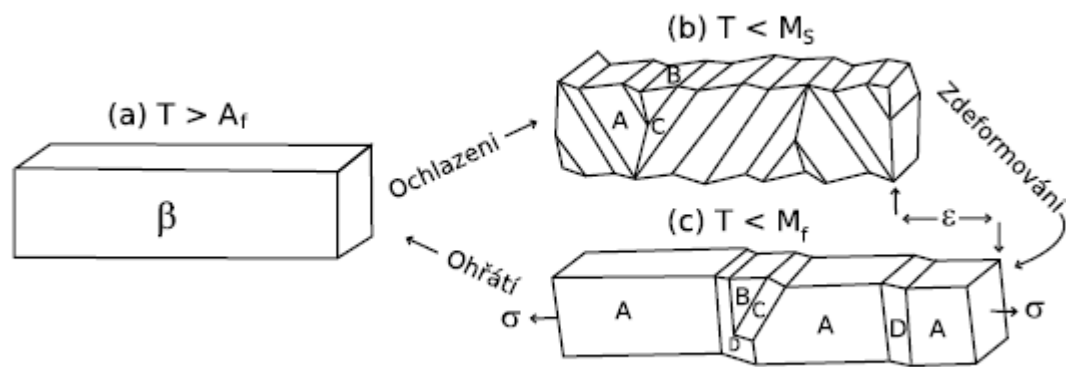
# Kovy

- Au, Al, Ni, Cu : frekventované použití, různé metody depozice včetně elektrochemických, časté jsou problémy s vysokým vnitřním pnutím.
- Funkce : elektrické vodiče, spojovací části, chemická ochrana.
- Speciální případy : slitiny se tvarovou pamětí na bázi TiNi umožňují vyvolávat relativně vysoké tlakové síly (např. ventily pro mikrofluidiku) , aktivní část mikropohonů. Tyto slitiny lze naprašovat magnetrony.
- Feromagnetické slitiny na bázi NiFe. Slitina TiAl6V4 s vynikajícími mechanickými a tribologickými vlastnostmi.

# Materiály s tvarovou pamětí

- Tvarová paměť je efekt pozorovatelný především u kovových slitin, ale podobný efekt
- byl nalezen u některých plastů. Poprvé byl objeven v roce 1951 u slitiny zlato-kadmium, AuCd.
- Větší zájem teprve v roce 1963, kdy byl tento jev pozorován na slitině NiTi (*nitinol*).
- Paměťový efekt byl později objeven i v dalších slitinách: Cu<sub>3</sub>Al, Cu<sub>3</sub>Zn, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Hf a mnoho dalších.
- Kovy s tvarovou pamětí se nazývají SMA, tzn. Shape Memory Alloys.

- Jev tvarové paměti je způsoben tím, že kov, u kterého se tato vlastnost vyskytuje, přechází při určité teplotě z jedné krystalické struktury do jiné.
- Zatímco u běžných kovů elastická deformace nepřesahuje 1% (běžná ocel má 0,5%), u kovů s tvarovou pamětí může plně vratná deformace dosahovat až 15%.



# Diamantové vrstvy

- Mechanické vlastnosti  $E = (0,96 - 1,04)$  TPa, izolant se zakázaným pásem  $E_g = 5,5$  eV a relativní permitivitou  $\epsilon_r = 5,5$ , optické vlastnosti - vysoký index lomu  $n = 2,4$ , má nejvyšší tepelnou vodivost ze všech látek, významné jsou nanodiamantové struktury ADNR, diamondoidy a další.
- Použití : rezonátory, nanoelektronika a další.
- Příprava : depozice různými variantami CVD na křemík a oxid křemíku, struktura polykrystalická nebo amorfní (monokrystalickou strukturu nelze zatím deponovat).
- Mikroobrábění velmi obtížné, pouze metodou FIB nebo RIE v kyslíkovém plazmatu.

# Feroelektrika

- látky vykazující piezoelektrické vlastnosti : vyznačují se anomálním chováním v elektrickém poli, vysoké hodnoty relativní permitivity (až  $10^4$ ).
- Materiály : křemen, GaAs, ZnO, zirkontitanátové keramiky typu  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  označované jako PZT a mnoho dalších.
- Příprava : metody CVD, kosputtering (současné naprašování z několika magnetronových terčů), metoda sol-gel s kapalnými prekurzory obsahujícími oxidy Pb, Ti, Zr aj., spin coating.
- Mikroobrábění : v případě PZT snadné (RIE v atmosféře  $\text{Cl}_2$  +  $\text{CCl}_4$  nebo iontové leptání ionty Ar)
- Aplikace : pohybové mechanismy, čidla deformací, akcelerometry, rezonátory, nosníky pro AFM.



# Polymery

- používají se zejména polyimidy, nízký modul pružnosti  $E = 3$  GPa, mez pevnosti 75-90 MPa, vysoká protžitelnost, chemicky i teplotně relativně odolné, výborná biokompatibilita, snadné mikroobrábění plazmatem.
- Lze deponovat velmi tenké membrány ( až 1 nm).
- Jiná možnost : parylen (polyparaxylen), depozice CVD při pokojové teplotě, výborná biokompatibilita, snadné mikroobrábění.

# Nanosystémy

- příklady

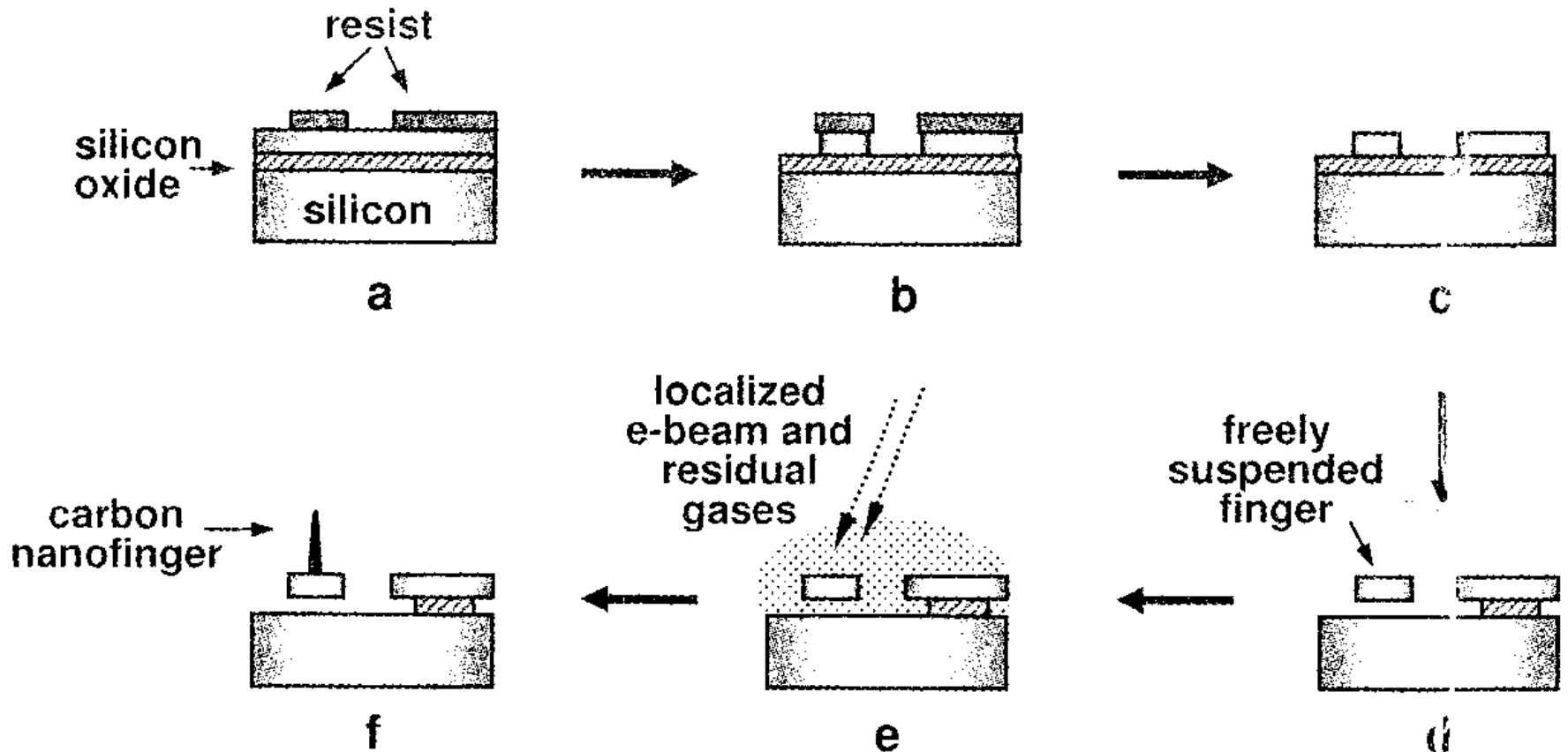
# Nanopinzety

- Litograficky definované pinzety jsou realizovány jako tzv. mikroelektromechanické systémy (MEMS).
- Obecně lze říci, že nanopinzety se mohou chovat jako manipulátory, senzory a injektory. Mohou například zkoumat vzájemná působení mezi nanomateriály mohou měřit elektrickou vodivost nanostruktur použitím dvou háčků pinzety a elektrody. Pinzeta kombinuje mechanický stupeň ovládání dvou háčků a snímacích nástrojů s prostorovým rozlišením rastrovacího tunelového mikroskopu. Doposud se rastrovací tunelová mikroskopie a atomic force mikroskop vyvinuly na úroveň, kdy je možné sestavit jednotlivé atomy do tvaru nanoskopických písmen a shluky atomů mohou být posunuty do maličkých spojení k vytvoření kvantových zařízení. Pro přesun nanoskopického objektu jediným žáčkem musí mít háček dostatečnou přilnavost pro zajištění zachycení objektu a jeho transportu do místa určení.

# Nanopinzety

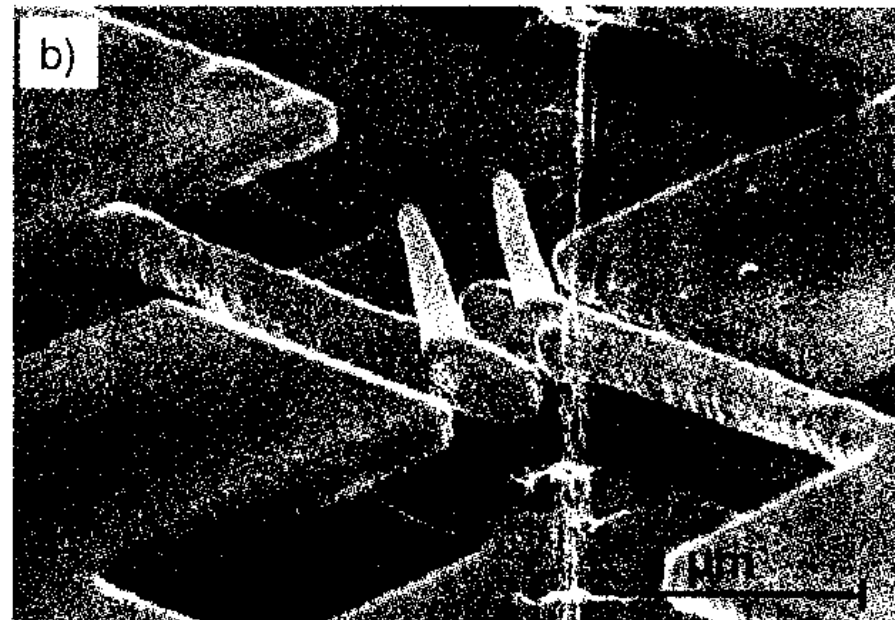
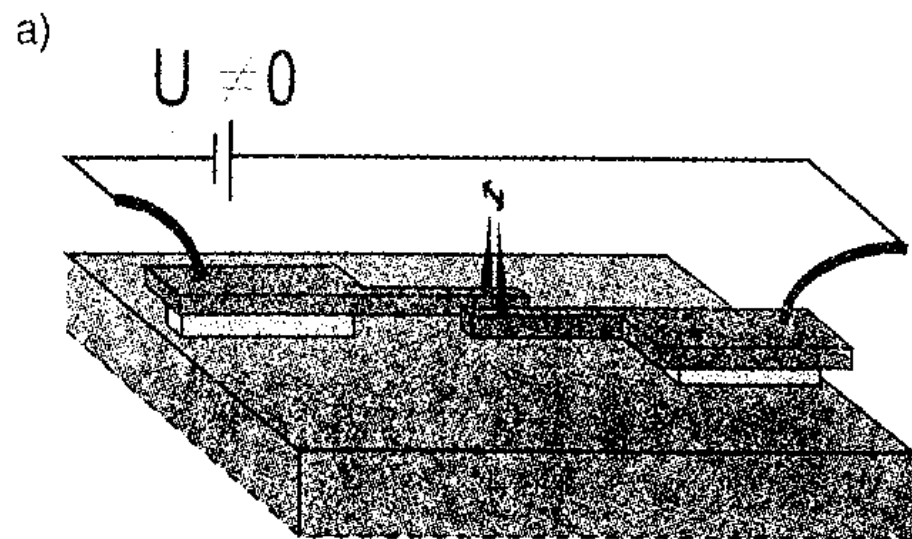
- Jedna z nejmenších nanopinzet s úchopem jen 25 nm, byla vyrobena metodou, která kombinuje konvenční silikonovou mikrolitografii s depozicí uhlíku elektronovým svazkem.
- Funkce výsledného zařízení je velice intuitivní. Vypadá to jako běžné pinzety, jenom velikost je menší. Použitím napětí uvnitř dvou volně zavěšených křemíkových elektrod může být úchop otevřen nebo zavřen pomocí uhlíkových hrotů. A co nejdůležitější uhlíkové nanohroty jsou nevodivé. Třádný rozdíl napětí není použit mezi špičkami nanohrotů. To je výhodné jako ideální aplikace pro takové křehké struktury, jakou mají organické objekty.

# Nanopinzety



# Nanopinzety

- (a) fotonový a elektronových chránič je předpřipraven mikrolitografickými kroky na vrchu vícevrstvé silikonové a izolované desce (SOI). Mřížka se skládá z vrchní křemíkové vrstvy, mezivrstvy oxidu křemičitého a křemíkového substrátu. (b), (c) Podle obrazce je křemíková vrstva odstraněna buď chemicky, nebo leptáním působícími ionty. (d) Použitím kyseliny fluorovodíkové je částečně odstraněna vrstva oxidu křemičitého. Tak se stává volně zavěšena těmito menšími přitažlivými vlastnostmi přestrukturované křemíkové vrchní vrstvy. (e), (f) Jestliže je zaměřený elektronový svazek na specifické lokality struktury v přítomnosti zbytkového plynu, tak mohou být vytvořeny elektronově deponované uhlíkové prsty.



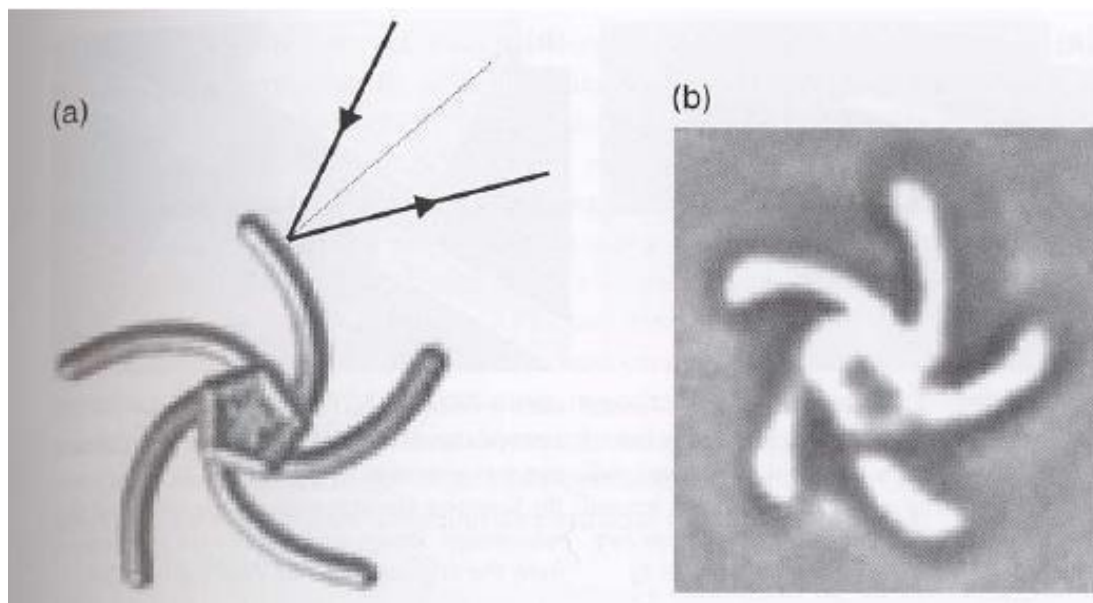
(a) Použitím elektrického napětí na vodivá křemíková ramínka se „prsty“ pohybují. (b) Elektricky ovládané nanopinzety. Struktura vyrobená z křemíku litografickými metodami. Tipy na křemíkové ručičky přibývají s použitím svazku elektronové depozice (EBD) .

# Nanomotory

- Stejně jako makroskopický motor, nanomotor také periodicky mění vnitřní energii v mechanickou práci. Energie řídící nanomotor může vznikat z různých zdrojů, jako je světelný zdroj, elektrické pole nebo chemických gradientů.

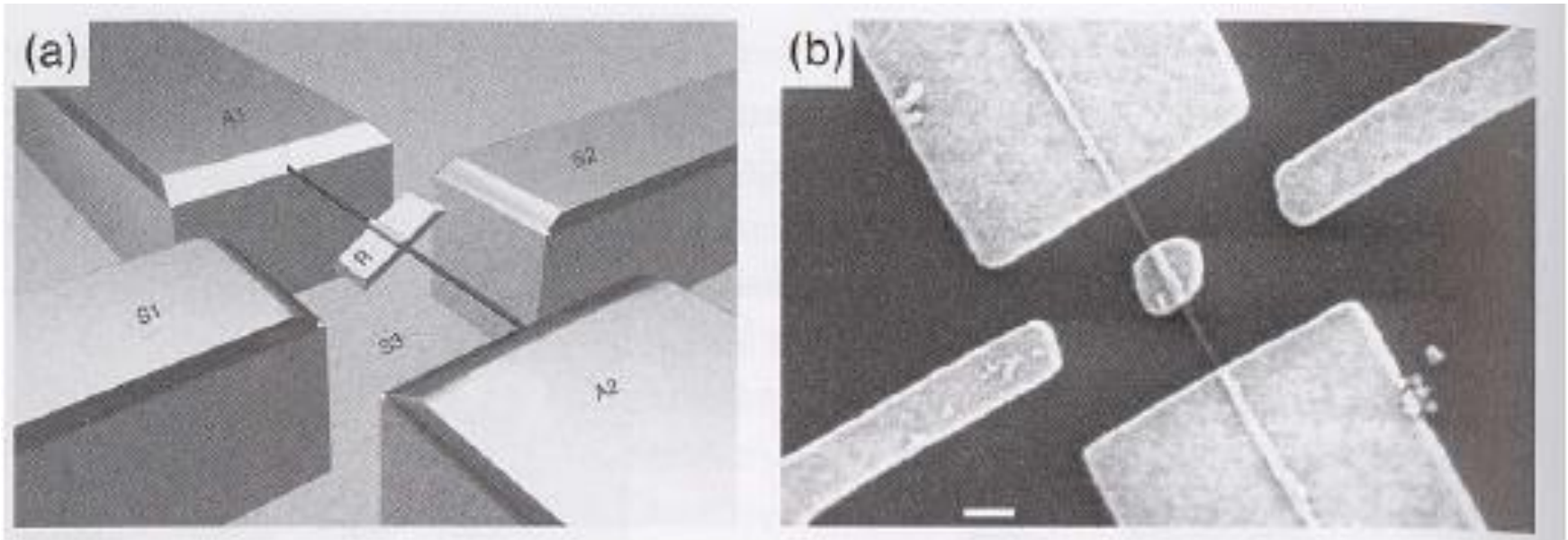


- Jednoduchý, světlem řízený rotor je tvořen selektivními luminiscenčními částmi pryskyřice , která se podobá tvaru vrtule.
- K tomu, aby motor dosáhl řízeného oběhu vrtule, buď samostatná vrtule je uvězněna v ohnisku laserových pinzet, nebo axiálně vázané na vrch substrátu je hnáný světelným původem z integrovaného vlnovodu. Nejmenší vrtulové motory mají velikost několik mikrometrů.
- Osa motoru může být tvořena uhlíkovou nanotrubičkou, která je upevněna mezi dvěma kotevními elektrodami



*“mikrometrový motor“ řízený momentem světelného paprsku*

# nanomotor s kovovým rotorem



*nanomotor s kovovým rotorem (R), mající osu rotace tvořenou karbonovou nanotrubičkou mezi elektrodami (A1, A2). Motor je hnaný elektrickým polem aplikovaným ze tří elektrod statoru, dva na povrchu oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  S1, S2 a jeden skrytý pod povrchem S3.*

# Molekulární motory,

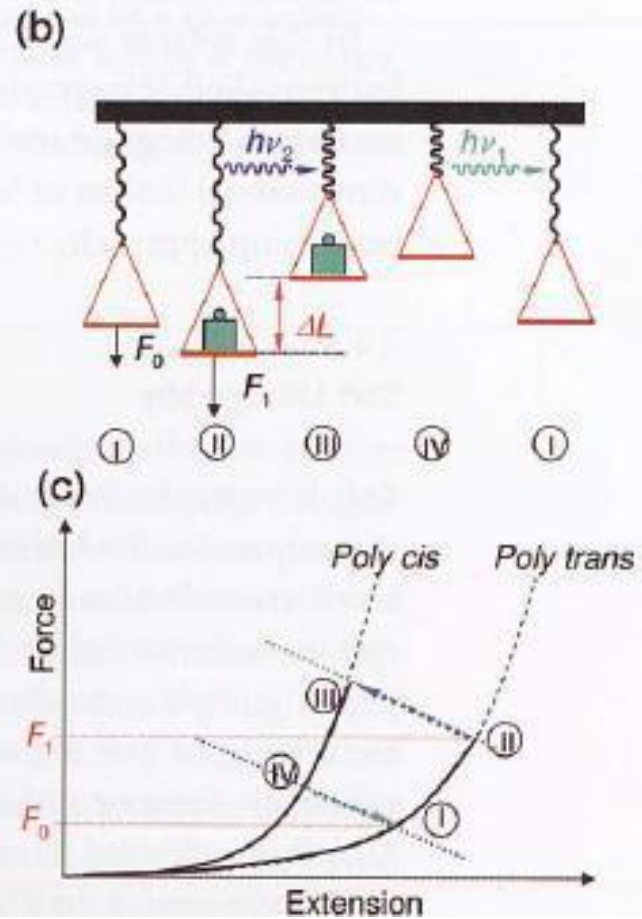
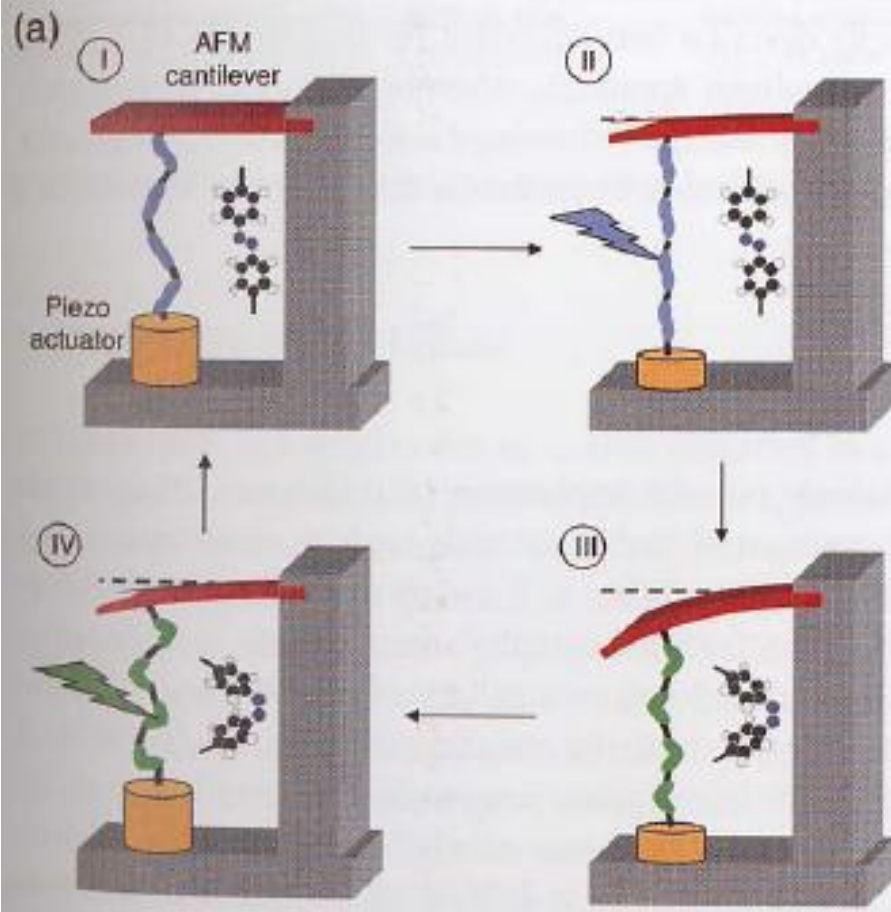
- například pomocné bakterie pro transport látek do buňky a tyto jsou také základním prvkem pro kontrakci a extenzi našich svalů. Od dob, kdy začala éra nanotechnologie, vědci chtějí realizovat myšlenku jak sestrojít umělé stroje v oblasti nano. Například použití molekulárních motorů pro kinetiku transportu koloidních kvantových teček podél drah mikrotubul. Tyto nanomotory můžeme použít tam, kde potřebujeme transportovat látku na určité místo.

- rotační motor je řízen protonovým gradientem a je používán v buňkách pro syntézu ATP. Ve zpětném směru motor využívá energie ATP hydrolýzy pro tvorbu protonového gradientu. Rotační motor může být použit jako pohon aktiniového vlákna, které bylo napojeno na horní dílčí jednotku motoru s využitím ATP jako palivo.
- Tyto motory jsou základními existujícími přírodními molekulárními motory, syntetické motory mohou být také chemicky syntetizovány.

# Princip

- Molekuly mají velice často odlišné struktury nazývané „konformace“. Například azobenzen může být reversibilně přepínán osvětlováním excitací dvou vlnových délek mezi prodlouženou *trans* a kratší *cis* konformací. K tomu, aby získal větší užitečnou délku mění přepínání mezi dvěmi rozdílnými konformacemi, mnoho azobenzenových molekul může být lineárně připojeno k jedné velmi dlouhé polyazobenzenové molekule. Techniky single force spectroscopy počítají s připojujícími jednotlivými molekulami mezi tipem (hrotem) mikroskopu atomárních sil (AFM) a substrátem, který je umístěn na vrchu akčního piezo článku.

- V periodickém cyklu jedna polyazobenzenová molekula fixovaná mezi tip (hrot) a piezo člen AFM se může nyní díky světlu zkracovat a prodlužovat. Takto může být použit pro zvedání nákladu (tahat za piezočlen) . Touto cestou je každý světelný cyklus převeden do mechanické energie.
- Nicméně výsledná účinnost motoru je malá.





- *a) Jediná polyazobenzenová molekula je upevněna mezi hrotem (tipem) AFM mikroskopu a skleněné podložky nanesené na povrchu piezočlenu. V prvním periodickém cyklu je polyazobenzenová molekula natažena mezi tip a piezočlen (I-II). Při aplikaci světelného záblesku  $h\nu_2$  se změní trans konfigurace na kratší cis konfiguraci (II-III). Náklad je nyní uvolněn důsledkem posunu piezo-ocelového nosníku (tipu) nahoru a tak se polyazobenzenová molekula může prodloužit. (III-IV). S dalším světelným zábleskem  $h\nu_1$  je polyazobenzenová molekula hnaná zpět do prodloužené trans konfigurace (IV-I).*
- *b) Vizualizace nákladu, která je aplikovaná na polyazobenzenu posunem piezočlenu*
- *c) Cyklický proces může být popsán v diagramu síla-rozšíření, kde  $F$  je síla aplikovaná na polyazobenzenu roztahováním mezi AFM tipem a skleněnou podložkou na povrchu piezočlenu a extenze popisuje vzpěrnou délku.*

# Nanofluidika

kontrola toku kapalin v subnanometrických rozměrech.

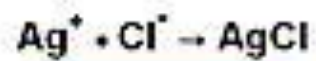
Jako příklad lze uvést vedení kapalin v uhlíkových nanotrubičkách. Velmi hladký vnitřní povrch umožňuje tok vody v ultraúčinném režimu, v němž se chování vody značně odlišuje od stavů určených Navierovými-Stokesovými rovnicemi a dalšími rovnicemi hydrodynamiky.

Např. protože elektrické vlastnosti nanotrubic jsou značně závislé na vnějších podmínkách, lze je užívat ve funkci biologických senzorů.

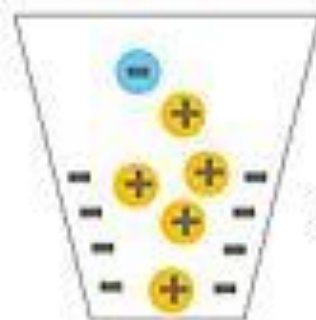
- Kapaliny v těchto strukturách vykazují chování jaké nelze pozorovat v makroskopických poměrech konče strukturami s mikrometrickými rozměry.
- Důvodem je to, že o chování kapalin rozhodují jejich charakteristické rozměry, především Debyeova délka nebo hydrodynamický poloměr a ty se řádově blíží nanometrům. (hydrodynamický poloměr je poloměr tvrdé koule, která se pohybuje difúzí jako okolní roztok).
- Za těchto podmínek se objevují nová fyzikální omezení chování kapalin. Např. v některých oblastech toku se objevují místa s enormním nárůstem viskozity u stěny kanálů, dochází ke změnám termodynamických vlastností (tepelná kapacita, tepelná vodivost apod.) a může dojít i ke změnám v chemické reaktivitě .
- Zejména důležité jsou změny v chování elektrolytů v kanálcích (kapilárách), jejichž stěny mají povrchový náboj.

- Všechny povrchy s povrchovým nábojem vedou ke vzniku organizovaného uspořádání nábojů nazývaného elektrická dvojvrstva – zeta potenciál.
- V pórech nanometrických rozměrů mohou elektrické dvojvrstvy vyplnit jejich celý objem, což způsobuje dramatické změny ve složení kapaliny a tomu odpovídajících vlastností včetně struktury proudění.
- Např. v důsledku řádového zvýšení poměru povrch/objem pórů dochází k převaze opačně nabitých iontů než je povrchový náboj kapiláry, v extrému až k úplnému vytlačení iontů stejného znaménka (jako má povrchový náboj) z kapiláry.
- Tento stav je dosažen, když poloměr kapiláry je menší než Debyeova délka. Toho lze využívat k manipulaci s kapalinou v kapiláře např. volbou materiálu kapiláry s proměnným povrchovým nábojem nebo využíváním změny pH kapaliny.

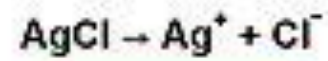
- Popsané jevy mohou být využity při konstrukci logických obvodů, především diod a tranzistorů, v nichž je průtok ovládán vnějším elektrickým polem, případně změnou pH kapaliny.
- V roce 1997 byl objeven usměrňovací efekt zužující se kapiláry – na konci hrotu pipety byl pozorován elektrický potenciál indukovaný povrchovým nábojem stěn.
- Tento potenciál ovlivňuje koncentraci iontů a způsobuje nesymetrickou V-A charakteristiku systému.



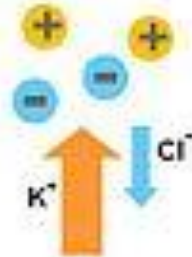
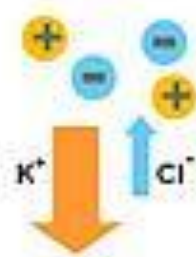
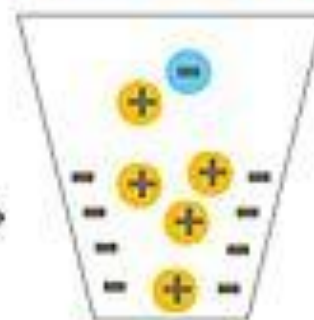
Positive voltage



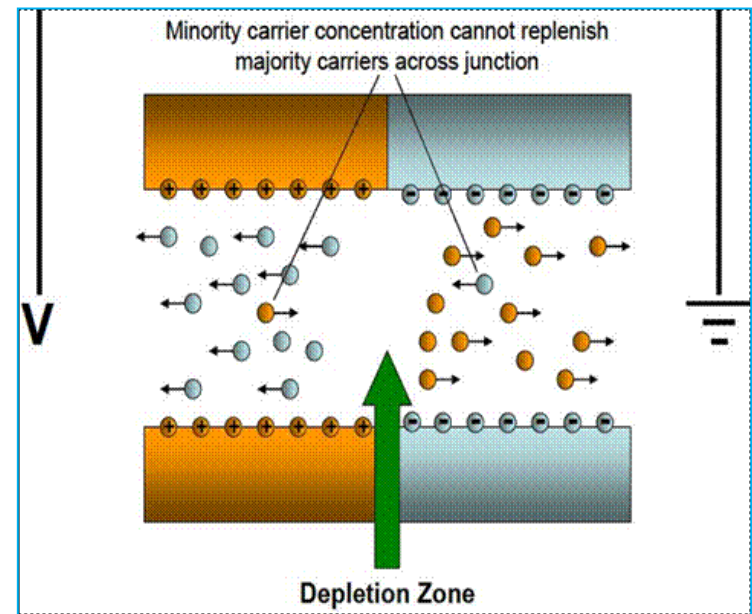
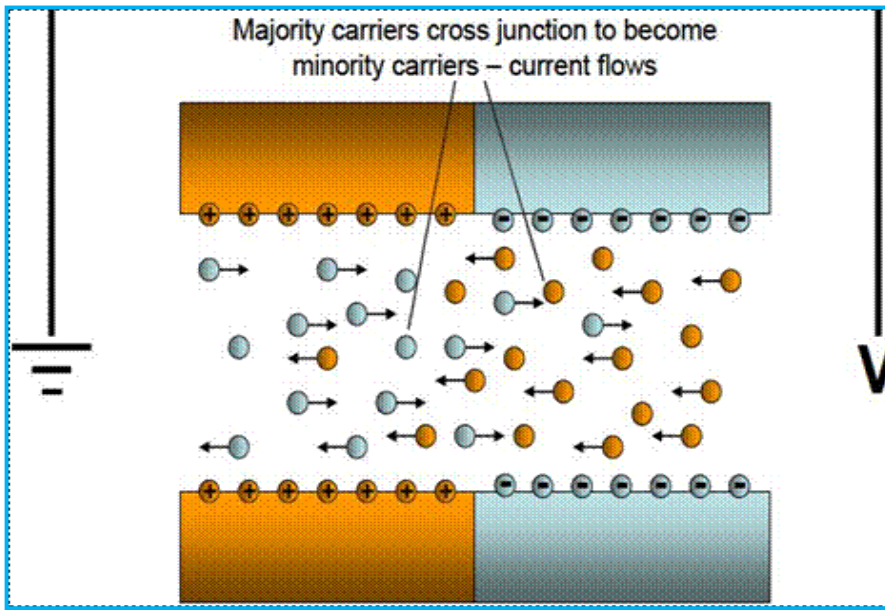
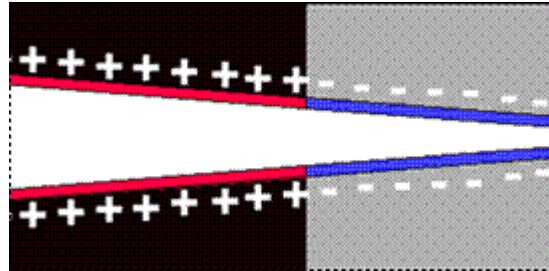
Negative surface charge



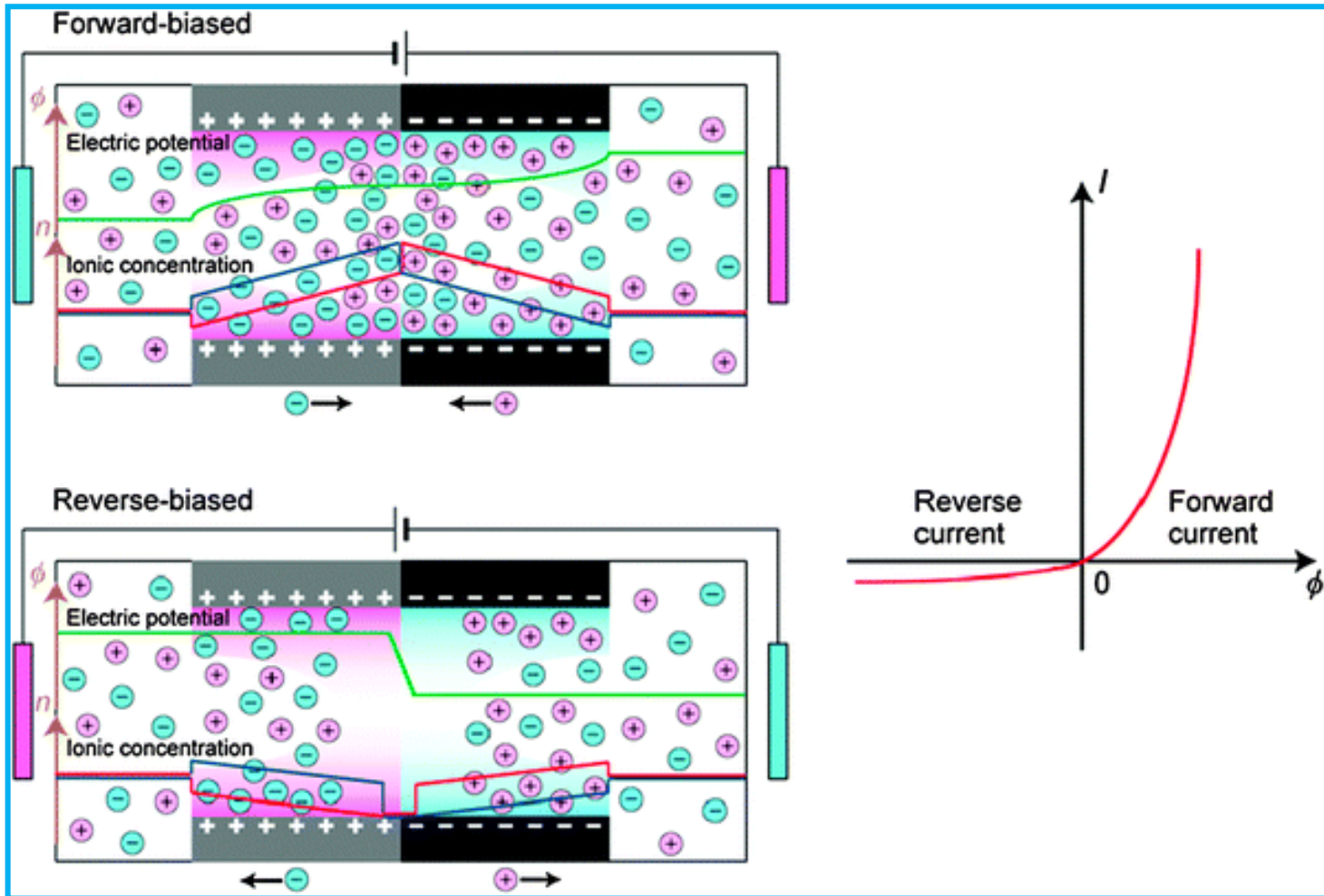
Negative voltage



# Nanofluidní dioda



# Nanofluidní tranzistor





# Nanofluidní tranzistor

- Nanofluidní tranzistor : průtok iontů kapilárou je řízen potenciálem na elektrodě označené gate (obdoba řídicí elektrody v elektronickém tranzistoru řízeném elektrickým polem)

