



MIKRO- I NANO-SYSTEMY W CHEMII I DIAGNOSTYCE BIOMEDYCZNEJ MNS-DIAG



PROJEKT KLUCZOWY WSPÓLFINANSOWANY PRZEZ UNIĘ EUROPEJSKĄ Z EUROPEJSKIEGO FUNDUSZU ROZWOJU REGIONALNEGO; UMOWA Nr. POIG.01.03.01-00-014/08-00

RAPORT CZĄSTKOWY PROJEKTU MNS DIAG 4C MED-MEMS (AGH) „Przenośna stacja do analizy wydychanego powietrza w oparciu o mikrosystem pomiarowy ze zintegrowanymi czujnikami i prekoncentratorem.”

Raport 4C - 1. Cele projektu i jego realizacja

T. Pisarkiewicz

Zatwierdził:

Dr inż. Piotr Grabiec, prof. ITE
Koordynator Projektu MNS DIAG

Data: ...31.01.2014....

1. Cele naukowe projektu

Cele naukowe projektu związane są głównie z poznaniem procesu oddziaływania wybranej grupy gazów z powierzchnią półprzewodnika. Zagadnienie to jest istotne zarówno dla procesu adsorpcji gazów w celu wykorzystania tego zjawiska w procesie zateżnienia (prekoncentracji) gazów o małym stężeniu jak i w detekcji gazów z użyciem sensorów rezystancyjnych. Zjawisko oddziaływania atmosfery gazowej z powierzchnią półprzewodnika i jego wpływ na sygnał użyteczny sensora w postaci nanostruktury, w szczególności jednowymiarowej, jest aktualnym zagadnieniem badanym w wielu ośrodkach naukowych na świecie. Z metrologicznego punktu widzenia celem projektu było również opracowanie metody eliminacji wpływu składu mieszaniny gazów wydechowych człowieka na pomiar koncentracji wydychanego acetonu.

2. Cele techniczne i gospodarcze projektu

Celem technicznym jest wytworzenie przenośnego urządzenia o niewielkich gabarytach, umożliwiającego poprzez badanie zawartości acetonu w wydechu ludzkim sygnalizację zwiększonej zawartości glukozy we krwi, typowe dla cukrzycy typu I. Jest to pomiar nieinwazyjny, nie wymagający nakłuwania koniecznego do pobierania próbek krwi.

3. Realizacja projektu

3.1. Członkowie konsorcjum

Projekt 4C realizowany był zasadniczo przez Katedrę Elektroniki AGH w Krakowie, we współpracy z Technische Universität Ilmenau, Dept. of Electronics Technology, Niemcy oraz Instytutem Technologii Elektronowej w Warszawie.

Katedra Elektroniki Wydziału Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

Główny realizator projektu – Katedra Elektroniki AGH posiada wyspecjalizowane laboratorium badawcze z obszaru sensoryki gazów, kierowane przez prof. dr hab. Tadeusza Pisarkiewicza (w skład laboratorium wchodzi ponadto 4 pracowników naukowych, 2 inżynierjno-technicznych i 2 doktorantów). Laboratorium jest wyposażone w urządzenia technologiczne do próżniowego nakładania warstw i struktur sensorowych oraz urządzenia do wytwarzania jednowymiarowych nanostruktur o właściwościach gazoczułych. Zautomatyzowana linia do testowania zestawów sensorów gazów wykorzystywana jest do badań podstawowych charakterystyk tych sensorów w szerokim zakresie stężeń gazów. Doświadczenie kadry badawczej umożliwia projektowanie pojedynczych sensorów i ich matryc z wykorzystaniem technologii warstwowych, ceramicznych oraz mikromechanicznych w krzemie.

Główni badacze

Prof. dr hab. Tadeusz Pisarkiewicz

Od 1970 r. zatrudniony w Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. W 1977 r. uzyskał stopień doktora nauk fizycznych, w 1996 r. stopień doktora habilitowanego w dyscyplinie elektronika, a w 2009 r. tytuł naukowy profesora nauk technicznych. Obecnie pracuje na stanowisku profesora zwyczajnego w Katedrze Elektroniki. Prowadzi zespół badawczy zajmujący się teorią, technologią, badaniami właściwości i aplikacją mikrosystemów pomiarowych, w szczególności sensorów gazów oraz sieci sensorowych pracujących w trudnych warunkach środowiskowych. Jest autorem ponad 170 prac naukowych, 2 monografii, współautorem 2 skryptów oraz 7 patentów. W 1992 roku był unijnym stypendystą w Katholieke Universiteit Leuven (Belgia). Jako nauczyciel akademicki prowadzi wykłady na kierunku Elektronika i Telekomunikacja na I i II stopniu studiów oraz studiach doktoranckich a także w języku angielskim na kierunku angielskojęzycznym Electronics and Telecommunications, realizując opracowane przez siebie treści wykładów. Jest członkiem wielu towarzystw i organizacji naukowych takich jak International Microelectronics and Packaging Society, Polskie Towarzystwo Fizyczne, Komitet Elektroniki i Telekomunikacji PAN. Od 1992 r. jest członkiem Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Techniki Sensorowej a w latach 2004 - 2012 był jego Prezesem. W kadencjach 2005 – 2008 oraz 2008 – 2012 pełnił funkcję Prodziekana Wydziału Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Elektroniki AGH. Jest pierwszym Dziekanem Wydziału Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji w kadencji 2012 – 2016.

Dr inż. Wojciech Maziarz

ukończył z wyróżnieniem studia magisterskie w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, na specjalności Aparatura Elektroniczna w 1997 r. W 1998 roku został pracownikiem naukowo-dydaktycznym w Katedrze Elektroniki na Wydziale Elektroniki, Automatyki, Informatyki i Elektrotechniki AGH. W 2006 r. obronił z wyróżnieniem pracę doktorską. Do chwili obecnej pracuje na stanowisku adiunkta w Katedrze Elektroniki AGH. Jest autorem lub współautorem 58 publikacji – głównie o tematyce sensorowej. Są wśród nich publikacje popularnonaukowe, konferencyjne, prace w zagranicznych czasopiśmie oraz w polskich periodykach. Zainteresowania zawodowe obejmują takie tematy jak: nowoczesne materiały dla czujników gazów, czujniki inteligentne, akwizycja danych, technika pomiarowa. Interesuje się też szeroko pojętymi multimediami, techniką komputerową.

Mgr inż. Artur Rydosz

Uzyskał stopień naukowy magistra inżyniera w dyscyplinie elektronika w dniu 11.11.2009 r. a od 01.10.2010 r. jest zatrudniony na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego w Katedrze Elektroniki AGH. Od tego czasu aktywnie pracuje w zespole prowadzonym przez prof. dr hab. Tadeusza Pisarkiewicza. Mgr inż. Artur Rydosz jest współautorem 18 artykułów, w tym 5 z listy filadelfijskiej. W dotychczasowej pracy naukowej prowadził badania w ramach projektu Europejskiego Obszaru Gospodarczego EOG/ PL 0081 pt „Photovoltaics and sensors in the environmental development of Malopolska region” oraz w ramach projektu POIG „Mikro- i Nanosystemy w chemii i diagnostyce biomedycznej”. Obecnie bierze udział w projekcie międzynarodowym KIC InnoEnergy. Był również stypendystą programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego TOP 500 Innovators Program, gdzie w okresie 28.04.2012 - 01.07.2012 szkolił się w zakresie innowacyjności i komercjalizacji wyników badań w Stanford University, Palo Alto, Kalifornia w Stanach Zjednoczonych. W trakcie dotychczasowej pracy naukowej, mgr inż. Artur Rydosz brał udział w 12 konferencjach naukowych w kraju i na świecie. Otrzymał nagrodę za najlepszy plakat konferencji IEEE IMAPS - CPMT Poland.

Zentrum für Mikro und Nanotechnologie, Technische Universitaet Ilmenau

Konsorcjant z TU Ilmenu, kierowany przez prof. Jensa Müllera, posiada do dyspozycji doskonale wyposażone laboratoria w ramach tzw. „Zentrum für Mikro und Nanotechnologie” oraz doświadczoną kadrę szczególnie z obszaru technologii mikrosystemów z wykorzystaniem materiałów ceramicznych i grubowarstwowych. Część podłoży do zastosowań sensorowych jak również wybrane struktury prekoncentratora wykonywano w technologii ceramicznej LTCC u partnera z Ilmenau.

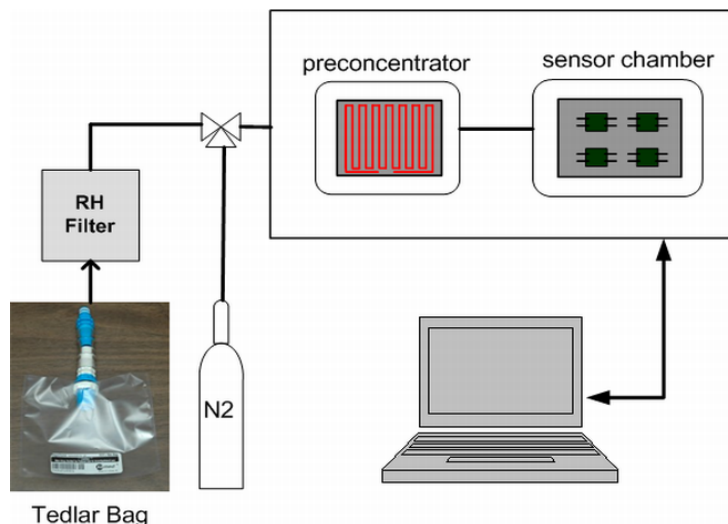
Zakład Technologii Mikrosystemów i Technologii Nanostruktur Krzemowych ITE z siedzibą w Piasecznie

Partner z ITE W-wa, t.j. Zakład Technologii Mikrosystemów i Technologii Nanostruktur Krzemowych zlokalizowany w Piasecznie, kierowany przez prof. Piotra Grabca, dzięki posiadanym możliwościom technologicznym realizował na potrzeby projektu struktury w oparciu o technologię mikromechaniczną w krzemie. Wykonawcy z KE AGH brali udział w projektowaniu struktur a po ich wytworzeniu w Piasecznie wykorzystywali te struktury w dalszych etapach procesu technologicznego oraz w badaniach.

3.2. Prace realizowane w ramach projektu.

Opracowanie koncepcji realizacji całego mikrosystemu z komorą zagęszczającą i pomiarową

System pomiarowy do oceny interesujących gazów w wydechu człowieka został zaprojektowany w ten sposób, że próbka do badań w postaci atmosfery gazowej uzyskanej z wydechu jest dostarczana do układu w specjalnym worku zwanym Tedlar Bag, rys.1. Interesujący gaz, w naszym przypadku aceton, nawet u osób chorych na cukrzycę nie przekracza koncentracji kilku ppm, co jest poza progiem wykrywalności konwencjonalnych sensorów gazów. A zatem wprowadzony został mikroukład prekoncentratora, na którego wyjściu uzyskuje się stężenie interesującego gazu powiększone o rzędy wielkości. Matryca czujników półprzewodnikowych ma za zadanie wyłowić sygnał użyteczny w przypadku zakłóceń pochodzących od innych gazów. Komputer na rys.1 jest używany na stanowisku badawczym. W rozwiązaniu docelowym elektroniczna obróbka sygnału umożliwia odczyt sygnału wyjściowego na wyświetlaczu.

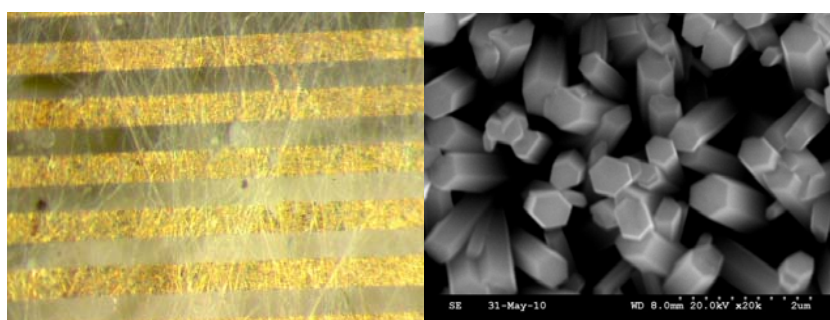


Rys.1. Schemat systemu pomiarowego do pomiaru koncentracji acetonu w wydechu człowieka

Wykonanie i testy mikrokomory pomiarowej

Istotną częścią systemu pomiarowego jest komora pomiarowa zawierająca matrycę sensorów gazów. Istotne parametry sensorów gazów to tak zwane 3S, z jęz. ang. sensitivity, selectivity, stability, główne czynniki, które decydują o wyborze projektu i technologii wytwarzania dobrej jakości sensora gazu. Rynek konduktometrycznych sensorów gazów jest obecnie zdominowany przez struktury wykorzystujące grube i cienkie warstwy polikrystalicznych tlenków metali. Czasowy dryf charakterystyk roboczych tych sensorów, w połączeniu z niską selektywnością odpowiedzi sensora, są uważane za główne mankamenty istniejących rozwiązań.

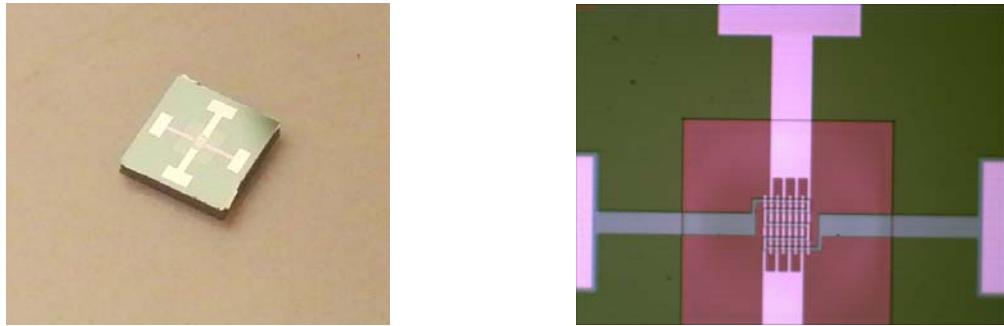
Z powyższego względu autorzy projektu część swojej aktywności poświęcili możliwości wytworzenia czujnika konduktometrycznego o oczekiwanych parametrach. Przesłanką stały się tu oczekiwania związane ze specyficznymi właściwościami nanostruktur, w szczególności jednowymiarowych w postaci nanodrutów, nanoprętów, itp. Oczekuje się, że sensor w oparciu o struktury 1D powinien wykazywać większą stabilność parametrów. Struktury jednowymiarowe to w większości pojedyncze kryształy o wysokim stopniu krystaliczności, bez interfejsów i granic ziarn, które mogłyby przyczynić się do transportu masy w podwyższonych temperaturach. Wysoki stosunek powierzchni do objętości dla nanodrutu o małej średnicy jest odpowiedzialny za wzrost czułości. Ponadto konfiguracja luźno rozmieszczonych nanodrutów w siatce sprzyja szybkiej dyfuzji badanego gazu i tym samym redukcji czasu odpowiedzi sensora. Oczekuje się, że sensor z wykorzystaniem nanostruktur będzie wykazywał niższą konsumpcję mocy w porównaniu do egzemplarzy wytwarzanych metodami konwencjonalnymi. Przeprowadzone przez autorów pierwsze pomiary wskazują, że dobre czułości i czasy odpowiedzi można osiągnąć w temp. pracy sensora ok. 200°C, w porównaniu do ok. 350°C dla sensorów tradycyjnych. Na obniżoną konsumpcję mocy ma z pewnością również wpływ mała pojemność cieplna nanostruktury. Nanoelementy tlenków metali w postaci zarówno nanowłókien jak i nanopręcików, rys.2, nakładane były na układy elektrod podłoża sensorowych. Stosowano zarówno podłoża mikromechaniczne, rys.3 jak i ceramiczne LTCC, rys.4. Napotkane tu trudności to przede wszystkim problemy kontaktu włókien w elektrodami i związane z tym niestabilności parametrów elektrycznych. Niezależnie w badaniach zastosowano matrycę komercyjnych czujników konduktometrycznych.



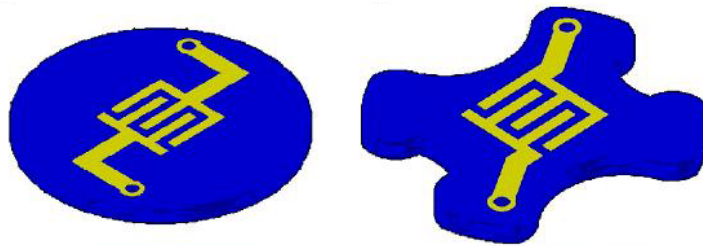
(a)

(b)

Rys.2. Nanowłókna ZnO:Al nałożone na międzypalczaste elektrody Au podłoża sensorowego (a) oraz nanopręciki ZnO otrzymane metodą elektroosadzania przed nałożeniem (b)



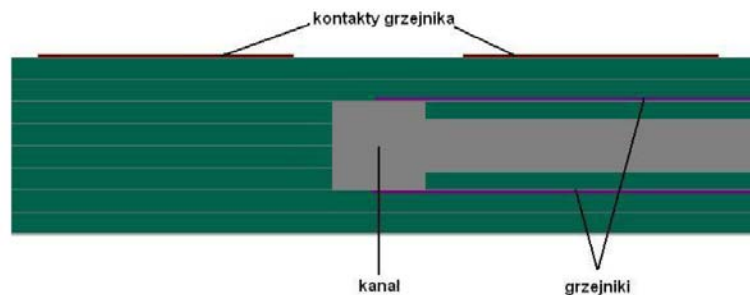
Rys. 3. Widok podłoża sensorowego w wersji mikromechanicznej; po prawej powiększenie obszaru membrany



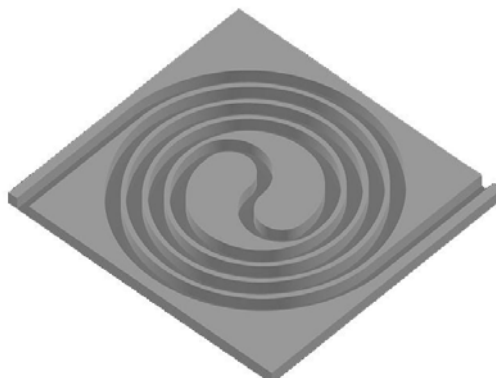
Rys.4. Podłoże sensorowe w wersji ceramicznej struktury LTCC; po prawej optymalizowany kształt tego podłoża

Wykonanie i testy mikrokomory zagęszczającej, montaż mikrosystemu

Celem tej części projektu było w pierwszym etapie zaprojektowanie i wykonanie mikrokomory z zagęszczaniem gazów. W ramach prac prowadzonych w projekcie zaprojektowano kilka wersji układu zagęszczania próbek. Wykorzystano w tym celu technologię ceramiczną, niskotemperaturową współwypalaną ceramikę (LTCC), jak również technologię mikromechaniczną (MEMS). Przekrój poprzeczny zaprojektowanego układu w technologii LTCC zaprezentowano na rys.5. Główną częścią mikroprekoncentratora gazów jest znajdujący się wewnątrz struktury kanał (rys.6.). Jego wymiary zostały dobrane na drodze symulacji.



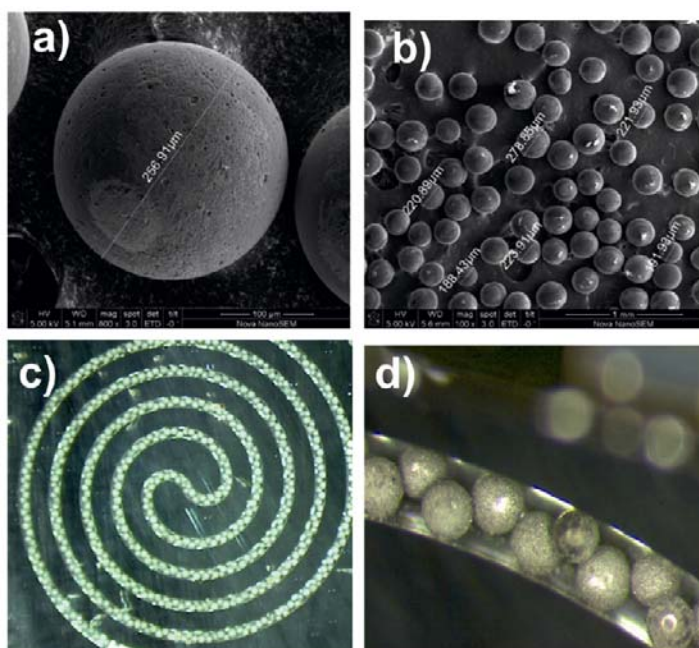
Rys.5. Przekrój poprzeczny zaprojektowanego mikroprekoncentratora LTCC



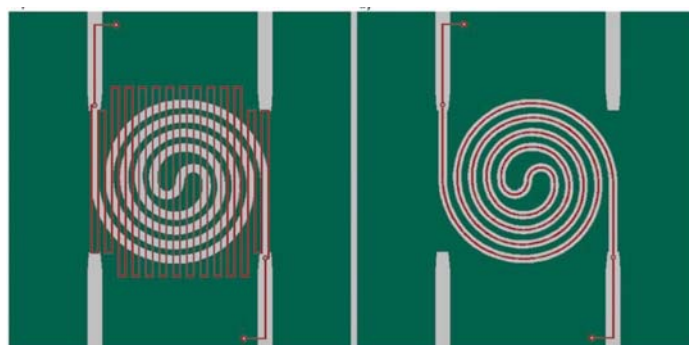
Rys.6. Widok kanału wewnątrz struktury mikroprekoncentratora wraz z portami wejściowymi

Bardzo istotnym zagadnieniem jest wybór odpowiedniego materiału adsorbującego, którym wypełniony jest kanał mikrokoncentratora. Przy wyborze adsorbentu należy sugerować się jego pojemnością, rozmiarami porów oraz powierzchnią rozwiniętą (czynną) materiału. Im mniejsza jest średnica porów tym większa jest adsorpcja. W sytuacji gdy cząsteczki gazu mają rozmiary większe niż pory adsorbentu następuje tzw. efekt sitowy i cząsteczki gazu "przelatują" bez adsorpcji. Adsorpcja musi być również odwracalna, aby możliwe było wielokrotne wykorzystanie mikrokomory a uzyskiwany współczynnik zagęszczania nie ulegał zmianie. W trakcie prac projektowych autorzy wykorzystywali dostępne na rynku materiały adsorbujące firmy Supelco.

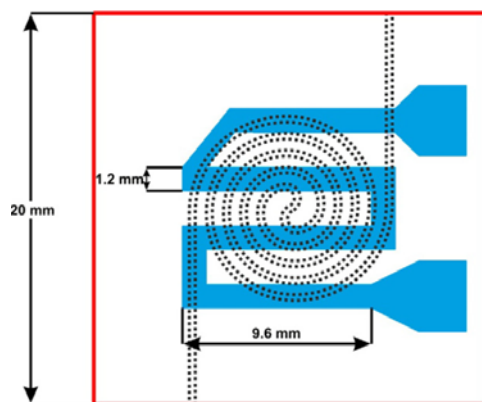
Na rys.7a przedstawiono widok pojedynczej kulki materiału Carboxen-1003, a na rys.7b zbiór kilkudziesięciu kulek wraz z wymiarami. Na rys.7 przedstawiono również widok napełnionego prekoncentratora oraz zbliżenie na wypełniony kanał tego mikrokoncentratora. Obserwacja upakowania układu oraz rozmieszczenia w nim pojedynczych kulek możliwa jest dzięki wykorzystaniu technologii połączenia krzemu i szkła. Opracowany w technologii MEMS mikrokoncentrator posiada wytrawiony w krzemie kanał oraz naniesiony od spodu grzejnik. Całość struktury przykryta jest szkłem (bonding anodowy). O sprawności zaprojektowanych struktur świadczy otrzymywany współczynnik zagęszczania, który definiowany jest jako powierzchnia pików w spektrometrze przed i po zagęszczeniu. Proces zagęszczania składa się z 4 faz. Pierwsza faza to oczyszczanie układu, podczas którego przez wszystkie połączenia gazowe przepływa jedynie gaz nośny. Najczęściej wykorzystuje się w tym celu gazy szlachetne tj. Ar, He lub N₂. Następnie następuje faza adsorpcji, przez określony czas przepływa jedynie badany gaz. Im faza adsorpcji jest dłuższa tym współczynnik prekoncentracji jest większy. Faza trzecia to ponowne oczyszczanie toru gazowego. Ostatnia faza to desorpcja termiczna. Cała struktura zostaje podgrzana do temperatury desorpcji, która zależy bezpośrednio od użytego adsorbentu oraz badanego gazu. Najczęściej temperatura desorpcji mieści się w zakresie 250-350 °C. W celu osiągnięcia tak wysokiej temperatury oraz zapewnienia jednorodnego rozkładu w całym kanale prekoncentratora wytworzone zostały dwie struktury grzejnika: w postaci meandra oraz spirali, rys.8. W technologii MEMS opracowany został prosty meander. Jego topologia wraz z wymiarami przedstawiona została na rys.9.



Rys.7. Adsorbent Carboxen-1003: a) widok pojedynczej cząstki wraz z rozmiarem średnicy, b) widok kilkunastu kulek wraz z wymiarami, c) widok z góry na wypełniony mikrokoncentrator, d) zbliżenie na kanał mikrokoncentratora wypełnionego adsorbentem



Rys.8. Zaprojektowane grzejniki w mikrokoncentratorach LTCC: a) meander b) spirala

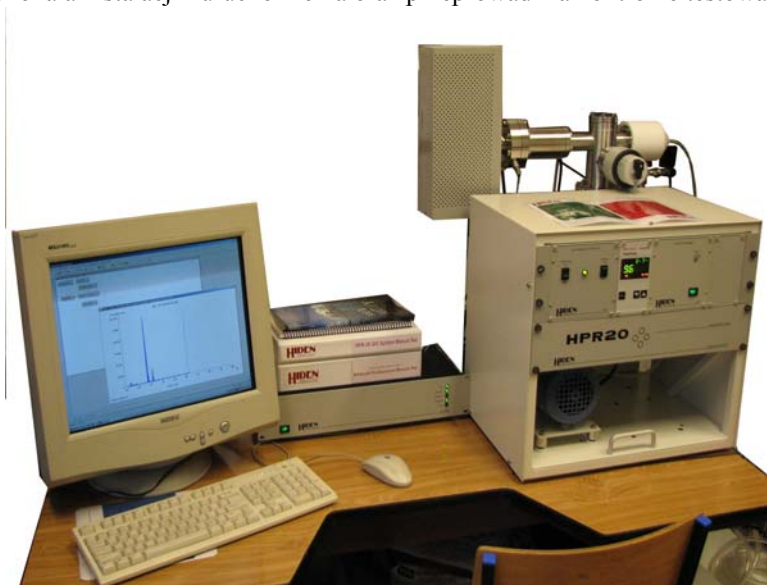


Rys.9. Topologia grzejnika w technologii MEMS wraz z wymiarami

3.3. Główne zakupy urządzeń, wyposażenia i materiałów

1. Spektrometr masowy HPR -20 Hiden Analytical do analizy jakościowej i ilościowej małych koncentracji gazów

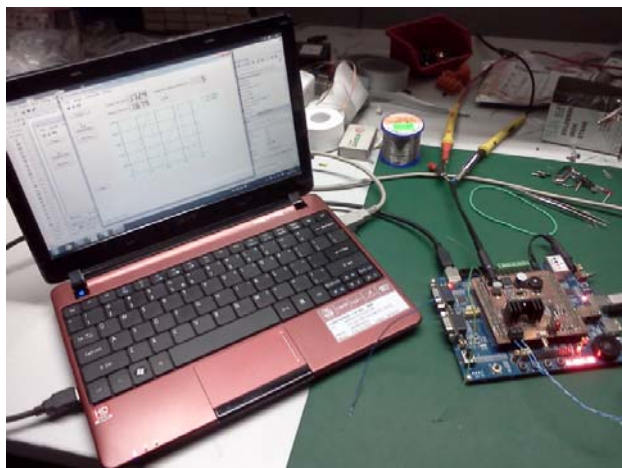
W wyniku postępowania przetargowego zakupiono spektrometr HPR20 firmy Hiden Analytical, rys. poniżej. Firma dokonała instalacji i uruchomienia oraz przeprowadziła kontrolne testowanie aparatury.



Spektrometr masowy to urządzenie, które w istocie mierzy stosunek wartości masy do ładunku (m/z) dla cząsteczek badanych substancji. Zakupiony model jest przystosowany do analizy mieszanin gazowych. Dozowanie próbek do tego spektrometru następuje poprzez podgrzewaną kapilare, która w warunkach standardowych pobiera gazy z prędkością 4 sccm. Następnie cząsteczki badanych gazów doprowadzane są do komory jonizacyjnej, gdzie następuje jonizacja cząsteczek analitu poprzez bombardowanie ich wolnymi elektronami, emitowanymi z gorącego włókna. Jony kierowane są z kolei do analizatora kwadropolowego, gdzie jony o różnych wartościach m/z w różnym czasie trafiają do detektora. Spektrometr HPR – 20 posiada dwa detektory – analogowy detektor typu Faradaya oraz detektor SEM. Otrzymany sygnał z obu detektorów przetwarzany jest przez komputer (do analizy otrzymanych danych służą dwa programy – MASsoft oraz QGA) i wyświetlany w postaci ciśnienia parcjalnego jonów pochodzących od danego gazu.

2. Laptop do współpracy ze stanowiskiem badawczym

Zakupiony laptop firmy Toshiba jest używany do akwizycji i obróbki danych uzyskiwanych głównie z matryc badanych sensorów. Przykładowe zastosowanie przedstawia poniższy rysunek.



3. Mikroskop stereoskopowy z kamerą cyfrową i monitorem do oceny topografii mikroukładów elektronicznych

Ze względu na wyposażenie w kamerę cyfrową oraz zewnętrzny monitor zakupiony mikroskop jest wygodnym narzędziem do wstępnej analizy topografii wytworzonych struktur oraz obwodów elektronicznych.



4. Elementy do chromatografu umożliwiające jego współpracę ze spektrometrem masowym

Istotnym elementem na wyjściu chromatografu był rozdzielacz, który wyprowadzał medium badane do detektora chromatografu oraz do innego urządzenia jakim był spektrometr masowy. Element ten musiał spełniać pewne wymogi standardu i stąd konieczność zakupu u określonego producenta.

5. Zestawy gazów do badań charakterystyk sensorów

Na bieżąco kupowano zestawy różnych gazów o dużej czystości i określonej koncentracji, które służyły zarówno do prac ze spektrometrem masowym jak i do badań czułości sensorów. Przykładowo był to aceton o koncentracji 800 ppb w azocie, 80 ppm w azocie, etylobenzen o koncentracji 100 ppb i inne.