Carbinfilme: Synthese einer neuen Klasse von Kohlenstoffallotropen und neuartige Anwendungen in Sensoren und Biosensoren (CarbyneSense) – Carbin-basierte ultrasensitive Sensoren für toxische Gase und zur Detektion von Biomolekülen

Abschlussbericht der

Technischen Universität Dresden

Teil I – Kurzbericht

Förderkennzeichen: 01DJ21006
Berichtzeitraum: 01.06.2021 - 31.05.2024

Kohlenstoffbasierte Nanomaterialien sind für Sensoranwendungen von großer Bedeutung, da sie über physikalische und elektronische Eigenschaften verfügen, die die Erkennung von Substanzen in Lösungen, gasförmigen Verbindungen und Schadstoffen durch ihre elektrischen Leitungseigenschaften und ihre mechanische Resonanzfrequenz ermöglichen. Die Verwendung von Carbinfilmen für sensorische Anwendungen ist jedoch ein nahezu unerforschtes Feld mit hohem Innovations- und kommerziellem Nutzungspotenzial. Daher waren das Ziel und der Schwerpunkt dieses Projektes die Herstellung neuartiger Carbinfilme und modifizierter Carbinfilme mit radikal-sensorischen Eigenschaften, die vollständige Charakterisierung ihrer Eigenschaften und die Demonstration ihrer Verwendung als neuartige chemische Sensoren und Biosensoren. Um dieses innovative und breit gefächerte Ziel zu erreichen, wurde ein internationales Konsortium aus engagierten Forschern mit komplementärem und weltweit führendem Know-how in den einzelnen Forschungsbereichen gebildet. Das Original Konsortium besteht insgesamt aus fünf Gruppen aus Russland, Bulgarien, Deutschland, Griechenland und der Türkei. Die Zusammenarbeit mit der russischen Gruppe wurde jedoch aufgrund des Russland-Ukraine Krieges beendet, was eine große Herausforderung für das Projekt darstellte, da sie für die Synthese und Optimierung der Carbinfilme zuständig waren. Das Problem wurde durch die Einbeziehung des Unternehmens SWISSIMPIANTI Sagl gelöst, welches die Rolle des Materiallieferanten übernahm.

Die Rolle des deutschen Teams (TU Dresden) war es, die Anwendungen von im Widerstandsmodus arbeitenden Gassensoren zu erforschen und die Aktivitäten zur Entwicklung von auf Carbinfilmen basierenden Biosensoren im Feldeffekttransistorformat zu leiten. Zusätzlich wurden Simulationen und theoretische Untersuchungen zum Verständnis der elektronischen Bauteile auf Basis von Carbine durchgeführt. Die spezifischen Hauptziele für das deutsche Team waren:

1. Die Herstellung von H2S-Gassensoren auf Basis von mit Gold-Nanopartikeln funktionalisierten Carbin-Strukturen. (Deliverables: D2.2, D2.3, D2.5, D3.5)

2. Die Entwicklung von carbin-basierten Feldeffekttransistoren mit elektrischen Charakteristika, die sich bei Anwesenheit von geladenen Biomolekülen wie z. B. DNA in ihrer Umgebung merklich verändern. (Deliverables: D4.1)

Die lokalisierte Abscheidung von Carbinfilmen auf Mehrkanalsensoren mit 64 interdigitalen Elektrodenbereichen (DIE) wurden bei der Firma SWISSIMPIANTI Sagl durchgeführt und mit Hilfe von Dr. Andrey Brigadin optimiert. Die Sensoren auf Glas-, Si/SiO_2 sowie Polyimid-Folien (Kapton)-Substrate wurden anschließend in den Laboren der Professur für

Materialwissenschaft und Nanotechnik der TU Dresden charakterisiert. Das Auftreten von Carbin wurde mit Hilfe der Raman-Spektroskopie nachgewiesen. Die optische Auswertung zeigt eine örtlich begrenzte Schichtabscheidung auf dem IDE und die elektrische Charakterisierung eine höhere elektrische Leitfähigkeit und ein halbleitendes Verhalten der Flexiblen Kapton Proben im Vergleich zu ihren Si/SiO_2-Gegenstücken, die eine Anwendung als elektrische Gassensoren ermöglichen. Eine Methode zu Dekoration von Carbinfilmen mit Goldnanopartikeln (AuNP) durch Elektrodeposition wurde entwickelt und optimiert. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die Dichte der abgeschiedenen Nanopartikel mit zunehmender Spannung und Abscheidungszeit zunimmt. Der Nachweis der Mehrkanalsensoren gegenüber Schwefelwasserstoff (H2S) erfolgte nach der Funktionalisierung mit AuNP unter Verwendung eines selbstgebauten Gaskammersystems. Sensoren, die auf einem nicht funktionalisierten, mit Carbin angereichertem Film basieren, reagierten auf keinen Expositionszyklus ggü. 500 parts-per-billion (ppb) H2S, während alle mit AuNP-funktionalisierten Sensoren eine Widerstandsabnahme bei der Exposition von H2S-Gas zeigten, und dies aufgrund der Wechselwirkung zwischen Schwefelatomen und abgeschiedenen Gold-Nanopartikeln. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass die Ansprechempfindlichkeit mit zunehmender AuNP-Dichte anstieg. Um die Selektivität der Sensoren zu untersuchen, wurden die Mehrkanalsensoren vergleichbaren Konzentrationen von NH3 und NO2 Gasen ausgesetzt. Dabei wurde keine signifikante Sensorreaktion gemessen.

Für die Herstellung von Biosensoren im Feldeffekttransistorformat auf Carbin-Basis wurden Mehrkanalsensoren entworfen und auf flexiblen Substraten hergestellt. Die Sensoren wurden elektrisch mit Fotolacken passiviert, um den ordnungsgemäßen Betrieb der Bauelemente mit einer externen Gate-Elektrode sicherzustellen. Die Übertragungseigenschaften in Phosphatpuffersalzlösung (PBS) zeigten ein p-Typ-Verhalten mit relativ geringem Gatestromverlust. Leider waren die Carbinfilm-Eigenschaften in flüssigen Medien nicht stabil genug, um die Biofunktionalisierung und die Empfindlichkeit gegenüber dem Gehalt an Ionen und Biomolekülen in der Flüssigkeit zu testen.

Die Forschungsergebnisse wurden bei jährlichen Projekttreffen sowie auf einer internationalen Konferenz vorgestellt und wissenschaftliche Publikationen wurden vorbereitet.

Carbinfilme: Synthese einer neuen Klasse von Kohlenstoffallotropen und neuartige Anwendungen in Sensoren und Biosensoren (CarbyneSense) – Carbin-basierte ultrasensitive Sensoren für toxische Gase und zur Detektion von Biomolekülen

Abschlussbericht der

Technischen Universität Dresden

Teil II – Eingehende Darstellung

Förderkennzeichen: 01DJ21006
Berichtzeitraum: 01.06.2021 - 31.05.2024

1. Detaillierte Beschreibung der wissenschaftlichen Ergebnisse

Tätigkeiten:
T2.2 Funktionalisierung von Carbinfilmen mit Metallen
T2.5 Simulation von auf Carbinfilmen basierenden elektronischen Bauteilen
T3.4 Resistive Gassensoren

Deliverables:
D2.3 Bericht über funktionalisierte Carbinfilme
D2.5 Bericht über die Simulation von auf Carbinfilmen basierenden elektronischen Bauteilen
D3.5 Bericht über resistive H_2S-Sensoren

Experimente für die Abscheidung von Carbin-angereicherten Schichten wurden bei einem Besuch der Firma "SWISSIMPIANTI Sagl" in Messero, Mailand, Italien unternommen. Mit Hilfe von Dr. Andrey Brigadin wurden dabei die optimalen Abscheidungsparameter untersucht. Dafür wurde zunächst eine Metallschablone mit 64 Öffnungen von 0,45 x 0,45 mm entworfen und hergestellt, um eine lokalisierte Abscheidung auf den einzelnen interdigitalen Elektrodenbereichen (IDE) zu erreichen. Gleichzeitig wurden die o. g. Strukturen auf Polyimid-Folien (Kapton) synthetisiert, um die Möglichkeit der Abscheidung von Carbin auf flexiblen Substraten zu testen. Es wurden für jedes Abscheidungsexperiment Glas-, Si/SiO_2- sowie Kapton-Substrate in die Reaktionskammer gegeben und das Filmwachstum verglichen. Die abgeschiedenen Schichten wurden anschließend in den Laboren der Professur für Materialwissenschaft und Nanotechnik der TU Dresden optisch mit einem KEYENCE-Mikroskop und elektrisch mit einer sogenannten Sondenstation charakterisiert. Für letztere wurde die Ausgangskennlinie der einzelnen Sensoren anhand von Strom-Spannungs-Diagramm (bzw. IV-Kennlinien) gemessen. Das weiteren wurde eine Raman-Spektroskopie durchgeführt, um das Auftreten von Carbin nachzuweisen.

Zuerst wurde die Auswirkung der Kohlenstoffplasmapulse auf die Carbinsynthese untersucht. Die Anzahl der Pulse variierte von 500 bis 2000, während die übrigen Abscheidungsparameter wie in Tabelle 1 beschrieben konstant gehalten wurden. Die einhergehende Analyse der Raman-Spektren zeigte dabei Unterschiede auf Glas- und Si/SiO_2-Substraten, sodass ein substratabhängiger Prozess zu Grunde liegt (vgl. Abbildungen 1a und 1b). Die auf Glas abgeschiedenen Schichten zeigen eine reduzierte D-Bande (1350 cm^{-1}), die auf eine geringe Defektanzahl hindeutet und daher keine eindeutige Tendenz der Signalintensität in Bezug auf die Anzahl der Kohlenstoffpulse aufweist. Gleichzeitig weisen die Proben eine deutliche Bande bei ~1100 cm^{-1} auf, die in der Literatur mit sp^3-ähnlichen Bindungen korreliert wird.[1] Im Gegensatz dazu zeigen die Si/SiO_2-Proben ausgeprägte D-Banden (1350 cm^{-1}) und G-Banden (1587 cm^{-1}), die charakteristisch für sp^2-hybridieserte Kohlenstoffschichten sind.[2] Dementsprechend nahm in diesen Proben die Signalintensität bei einer Erhöhung der Anzahl der Kohlenstoffimpulse ab. Gleichwohl zeigen, im Vergleich zu früheren Studien, alle untersuchten Proben eine geringe Intensität der Raman-Banden im Bereich von 2000 bis 2300 cm^{-1}, welche typischerweise die Carbin-Phase kennzeichnen.[3]

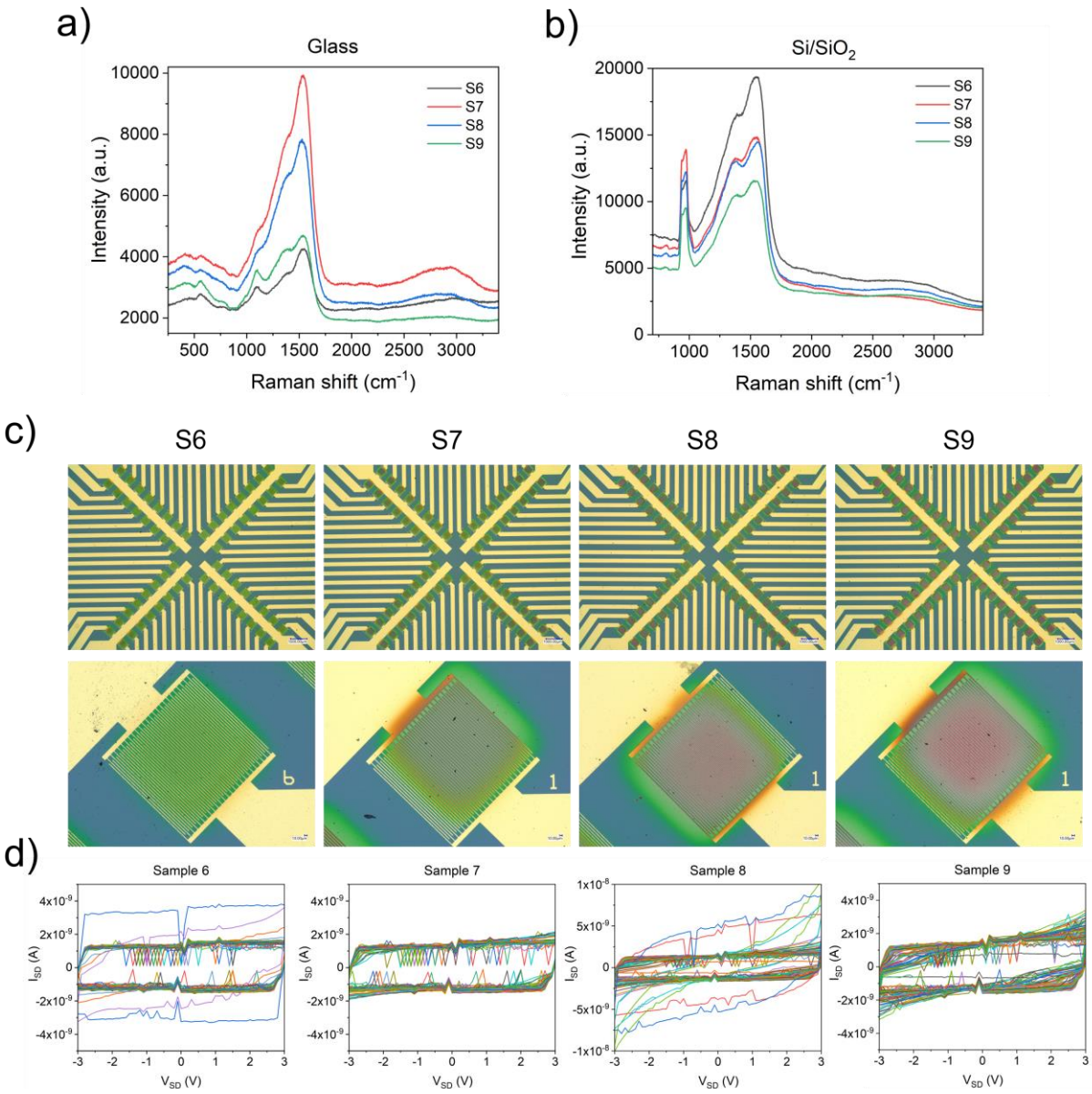

Abbildung 1. Charakterisierung der unter Verwendung verschiedener Kohlenstoffplasmapulse aufgebrachten und mit Carbin angereicherten Schichten. Raman-Spektren der abgeschiedenen Schichten auf (a) Glas- und (b) Si/SiO_2-Substraten. (c) Optische Aufnahmen der lokalisierten Schichtabscheidung auf den 64 einzelnen IDE-Bereichen. (d) Elektrische Charakterisierung (IV-Kennlinie) der einzelnen Sensoren.

Die optische Charakterisierung zeigte hingegen die erfolgreiche Schichtabscheidung in den einzelnen IDE-Bereichen. Anhand der Verwendung einer Metallschablone wurde eine deutliche Zunahme der Schichtdicke bei einer höheren Anzahl von Plasmapulsen (Abbildung 1c) beobachtet. Darüber hinaus zeigen die elektrischen Kennlinien der Sensoren eine sehr geringe Leitfähigkeit aller Bauelemente, welche sich im Bereich von nA bei Spannungen bis zu 3 V (Abbildung 1d) widerspiegeln.

Tabelle 1. Effekt der Kohlenstoffplasmapulse auf die Synthese von Carbin.

Probe	Anzahl Kohlenstoffplasmapulse	Frequenz (Hz)	Argon-Ionen Plasma	Druck (mbar)
S6	500	5	2 kV,100 mA	$1.2x10^{-3}$
S7	1000	5	2 kV,100 mA	$1.2x10^{-3}$
S8	1500	5	2 kV,100 mA	$1.2x10^{-3}$
S9	2000	5	2 kV,100 mA	$1.2x10^{-3}$

Um die Auswirkungen des Argon-Ionen-Plasmas hinsichtlich der Qualität der Abscheidung des angereicherten Carbins zu untersuchen, wurden die in Tabelle 2 zusammengefassten Experimente bei 3000 Kohlenstoff-Plasmaimpulsen und einer Frequenz von 5 Hz durchgeführt. Die aufgenommenen Raman-Spektren der Proben, die in der Argon-Atmosphäre auf Glas und Si/SiO_2 abgeschieden wurden, sind vergleichbar, beide mit einer klaren Unterscheidung von D- und G-Banden bei ähnlichen Intensitätswerten. In Abwesenheit von Argon-Ionenplasma oder Argon-Atmosphäre (Probe S12) ist hingegen die D-Bande auf dem Glassubstrat kaum und auf dem Si/SiO_2-Substrat überhaupt nicht vorhanden. Gleichzeitig sind die charakteristischen Carbin-Raman-Banden im Bereich von 2000 bis 2300 cm^{-1} im Vergleich zu zuvor analysierten Proben höher.

Tabelle 2. Einfluss des Argon-Plasmas bei 3000 Kohlenstoffplasmapulsen bei einer Frequenz von 5Hz.

Probe	Argon-Ionen Plasma	Argon Atmosphäre	Druck (mbar)
S10	2 kV,100 mA	Ja	$1.6x10^{-3}$
S11	2 kV,120 mA	Ja	$1.7x10^{-3}$
S12	Nein	Nein	$3.6x10^{-5}$
S13	Nein	Ja	$5x10^{-3}$

Tabelle 3. Auswirkungen einer erhöhten Anzahl von Kohlenstoffimpulsen.

Probe	Anzahl Kohlenstoffplasmapulse	Frequenz (Hz)	Argon-Ionen Plasma	Druck (mbar)
S14	4000	5	Ar, 2kV,100 mA	$1.7x10^{-3}$
S15	4000	5	Ar, 2kV,100 mA	$1.7x10^{-3}$
S16	5000	5	Ar, 2kV,100 mA	$1.7x10^{-3}$
S17	6000	5	Ar, 2kV,100 mA	$1.7x10^{-3}$
S18	7000	5	Ar, 2kV,100 mA	$1.7x10^{-3}$
S19	10000	5	Ar, 2kV,100 mA	$1.7x10^{-3}$
S20	20000	5	Ar, 2kV,100 mA	$1.7x10^{-3}$

Die optische Auswertung der Proben zeigt wiederholt eine lokalisierte Abscheidung innerhalb der IDE-Bereiche, mit einer leichten Verschiebung bei einigen Proben aufgrund einer minimalen Fehlausrichtung der Metallschablone. Die Proben S12 und S13, welche ohne

Argon-Ionen-Plasma abgeschieden wurden, weisen im Vergleich zu den Proben S10 und S11 eine dickere Schicht sowie eine Delamination von den Elektroden auf (Abbildung 2c). Die elektrische Leitfähigkeit sämtlicher Proben ist im Vergleich zu den in Tabelle 1 beschriebenen Experimenten mit niedrigeren Kohlenstoffplasma-Pulsen höher. Obgleich überstiegen die elektrischen Ströme meist nicht 20 nA bei 3 V, was die Anwendung in der Gassensorik auf elektrischer Basis einschränkt.

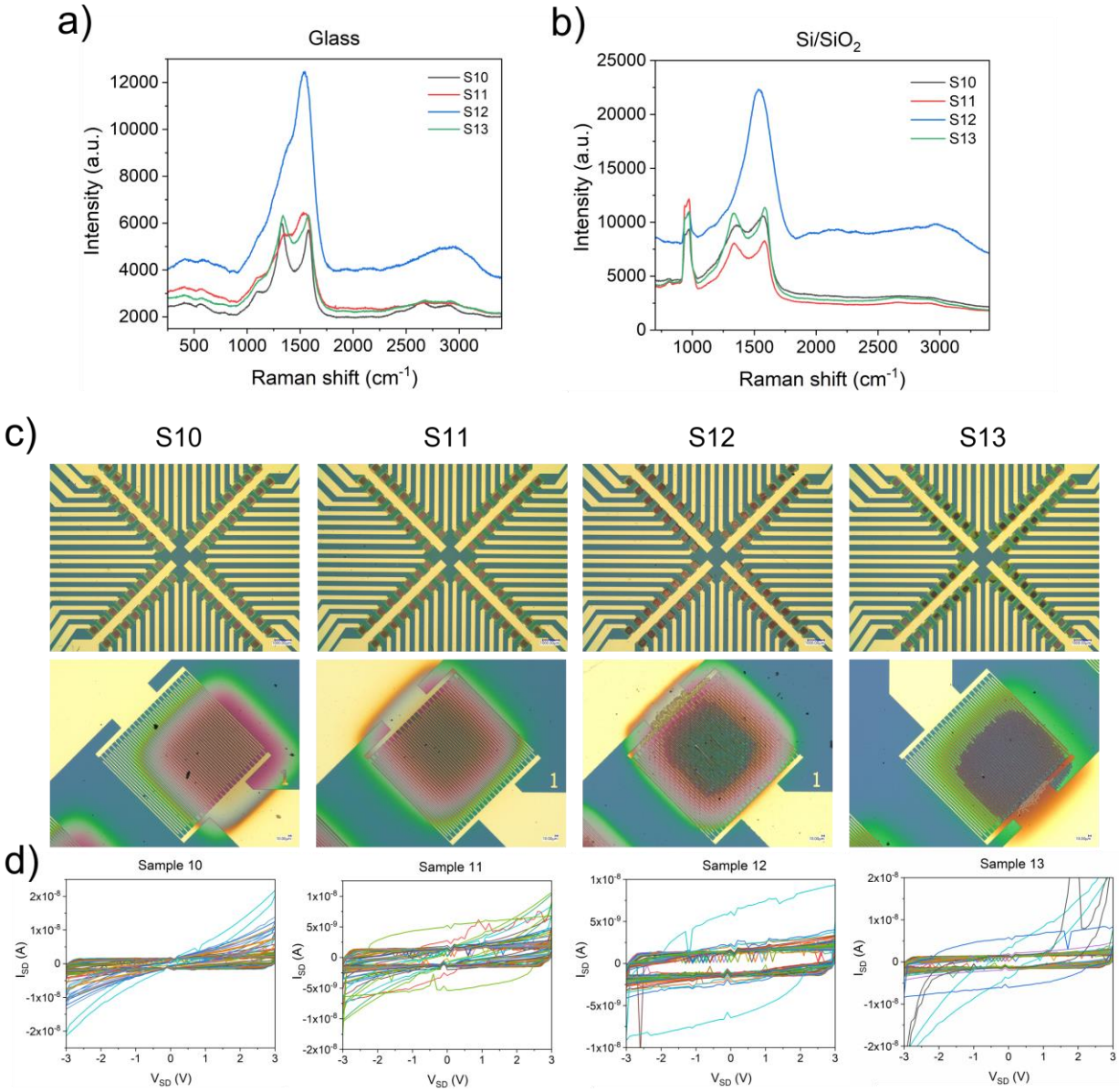

Abbildung 2. Charakterisierung der abgeschiedenen, mit Carbin angereicherten Schichten unter verschiedenen Argon-Ionen-Plasmabedingungen. Ramanspektren der abgeschiedenen Schichten auf (a) Glas- und (b) Si/SiO_2-Substraten. (c) Optische Aufnahmen der lokalisierten Schichtabscheidung einzelnen IDE-Bereichen. (d) Elektrische Charakterisierung (IV-Kennlinie) der einzelnen Sensoren.

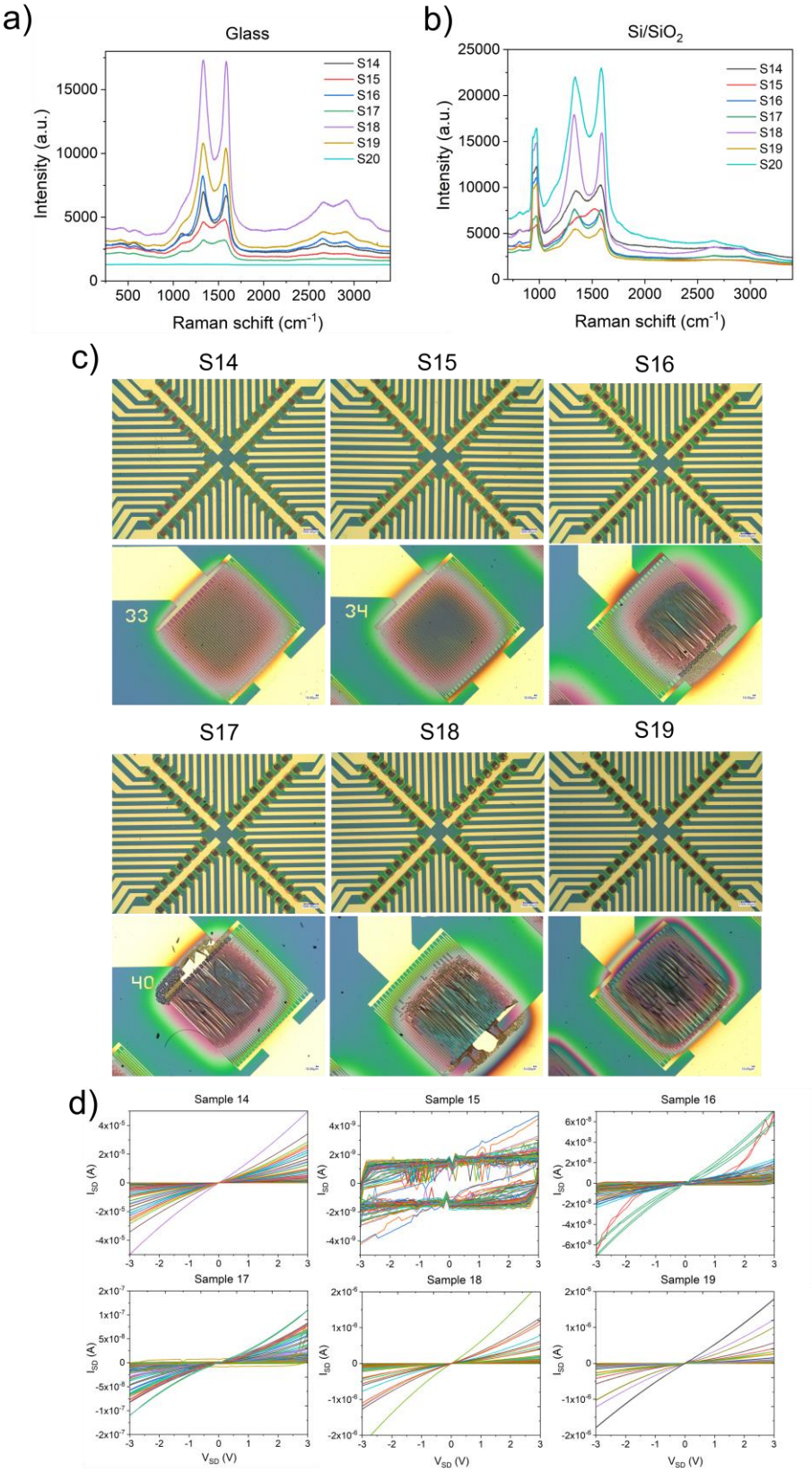

Abbildung 3. Charakterisierung der abgeschiedenen, mit Carbin angereicherten Schichten bzgl. der zunehmenden Anzahl von Kohlenstoffplasmapulsen. Ramanspektren der abgeschiedenen Schichten auf (a) Glas- und (b) Si/SiO_2-Substraten. (c) Optische Bilder der lokalisierten Schichtabscheidung in den DIE Bereichen. (d) Elektrische Charakterisierung (IV-Kennlinie) der einzelnen Sensoren.

Der Einfluss der Anzahl der Kohlenstoffplasmapulse auf die mit Carbin angereicherten Schichten wird in Tabelle 3 zusammengefasst. Unabhängig von der Anzahl der Kohlenstoffpulse zeigen die Raman-Spektren ausgeprägte D- und G-Banden mit ähnlicher Intensität und erhöhter Intensität im 2D-Bandbereich (nahe 2700 cm^{-1}). Die aufgenommenen Spektren ähneln den zuvor berichteten Ergebnissen über glasartige Kohlenstoffbeschichtungen.[4] Auch hier sind die Banden im charakteristischen Carbin-Bereich minimal.

Die optische Charakterisierung zeigt zum einen den direkten Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Anzahl der Kohlenstoffpulse sowie zum anderen eine signifikante Ablösung der Schichten vom IDE-Bereich oberhalb von 5000 Plasmapulsen. Die Ausgangskennlinien der Sensoren zeigen einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit der Proben mit 7000, 10000 und 20000 Kohlenstoffpulsen bis in den µA-Bereich bei hohen Source-Drain-Spannungen (V_{SD}).

Für die Beschichtung von flexiblen Substraten mit Carbin wurden zunächst Proben mit denselben Parametern wie die Proben S16, S17 und S18, d. h. mit 5000, 6000 bzw. 7000 Kohlenstoffpulsen, beschichtet. Die optische Auswertung zeigt eine örtlich begrenzte Schichtabscheidung auf dem IDE, ähnlich den Si/SiO_2-Proben mit einer leichten Zunahme der Schichtdicke und einer gewissen Schichtablösung bei Probe S18 (Abbildung 4a). Bemerkenswert ist die höhere elektrische Leitfähigkeit ($x10^{-4}$ A) und ein halbleitendes Verhalten der Proben im Vergleich zu ihren Si/SiO_2-Gegenstücken, die eine Anwendung als elektrische Gassensoren ermöglichen.

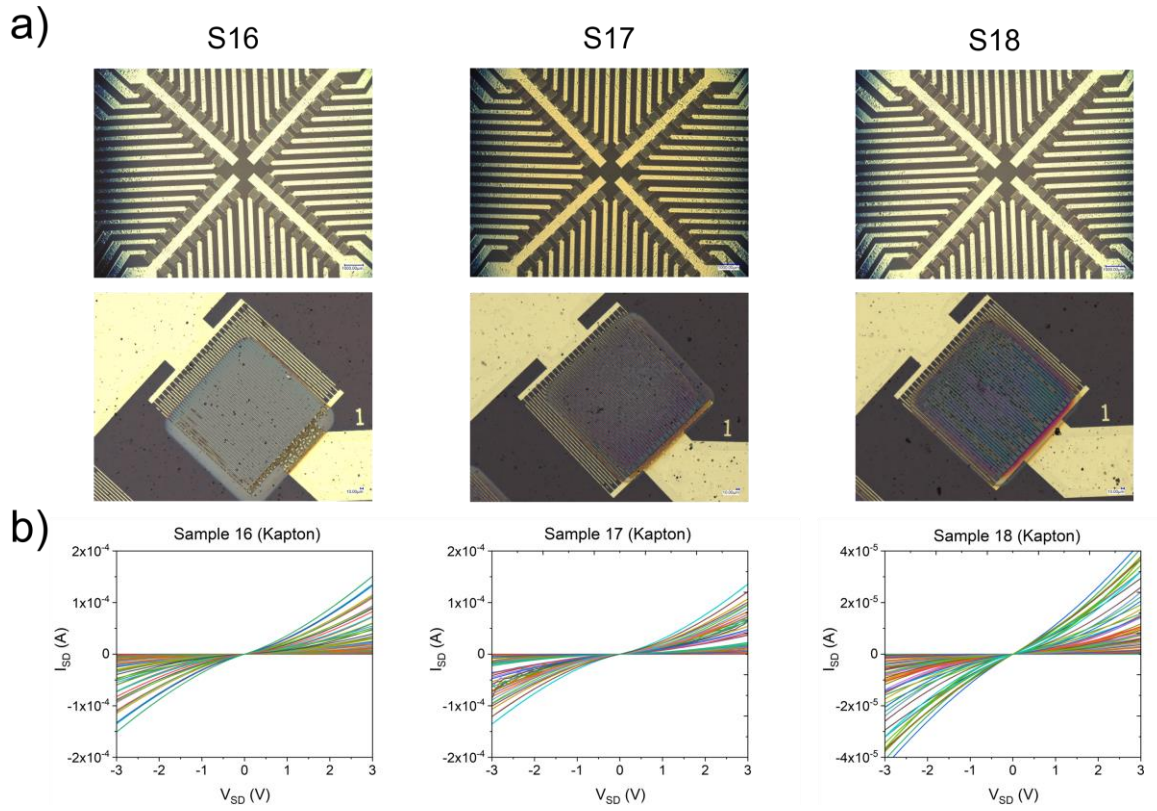

Abbildung 4. Charakterisierung der abgeschiedenen, mit Carbin angereicherten Schichten auf flexiblen Kapton-Folien unter Verwendung zunehmender Anzahl von Kohlenstoff-Plasmaimpulsen. (a) Optische Aufnahmen der lokalisierten Schichtabscheidung in den IDE-Bereichen. (b) Elektrische Charakterisierung (IV Kennlinie) der einzelnen Sensoren.

In diesem Zusammenhang wurde die Probe S16 für die weitere Funktionalisierung mit Goldnanopartikeln (AuNP) mittels Potentiometrie ausgewählt (Abbildung 5). Es wurden drei verschiedene Parametersätze für die Funktionalisierung von 3 Gruppen mit je 16 einzelnen Sensoren verwendet (vgl. Abbildung 5a). Abbildung 5b zeigte eine Instabilität des elektrischen Stroms während der AuNP-Abscheidung, wenn eine Spannung von -0,4 V für 30 bzw. 60 s angelegt wurde. Im Gegensatz dazu war ein konstanter Stromanstieg bei Anlegung von -0,8 V zu beobachten. Die elektrische Charakterisierung der Sensoren zeigt eine Abnahme des Source-Drain-Stroms (I_{SD}) nach der AuNP Funktionalisierung, welcher durch den Verlust des Carbin angereicherten Films aufgrund der Delaminierung vom Substrat erklärt wird (Abbildung 5c). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen das erfolgreiche Wachstum der AuNP auf allen Proben. Es wird beobachtet, dass die Dichte der abgeschiedenen Nanopartikel mit zunehmender Spannung und Abscheidungszeit zunimmt (Abbildung 5d).

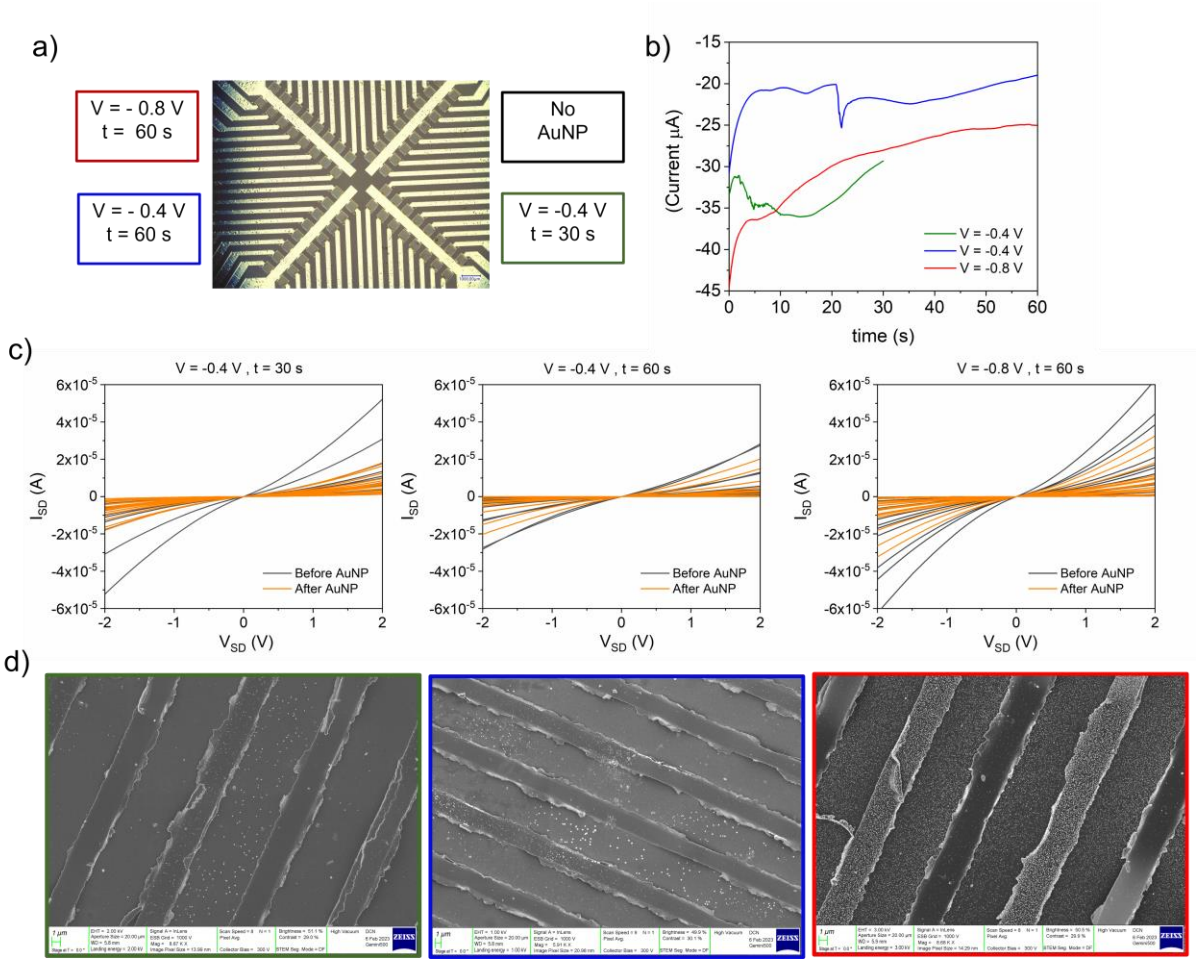

Abbildung 5. Funktionalisierung der mit Carbin angereicherten Filme mit Goldnanopartikeln (AuNP). (a) Parameter der AuNP-Abscheidung für jede Gruppe von 16 Einzelsensoren. (b) Gemessener Strom während der potentiostatischen Abscheidung von AuNP. (c) Ausgangskennlinie (IV-Kennlinie) der einzelnen Sensoren vor und nach der Funktionalisierung mit AuNP. (d) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von AuNP funktionalisierten Filmen, wobei die hellen Punkte die AuNPs darstellen.

Der Nachweis der Mehrkanalsensoren gegenüber Schwefelwasserstoff (H_2S) wurde nach der Funktionalisierung mit AuNP unter Verwendung eines selbstgebauten Gaskammersystems und eines Gasmischers GB-103 von MCQ Instruments untersucht (Abbildung 6a). Dafür

wurden die Sensoren unter kontinuierlicher Aufzeichnung der Änderung des elektrischen Widerstands im oben erwähnten Versuchsaufbau eine Minute mit 5 ppm (Teile pro Million) H_2S-Gas ausgesetzt, gefolgt von einer Regenerierungsphase von einer Minute mit reinem N_2-Strom. Bei konstanter Durchflussrate 500 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute) wurde der Expositionszyklus dreimal wiederholt und die Sensorantwort entsprechend berechnet.[5]

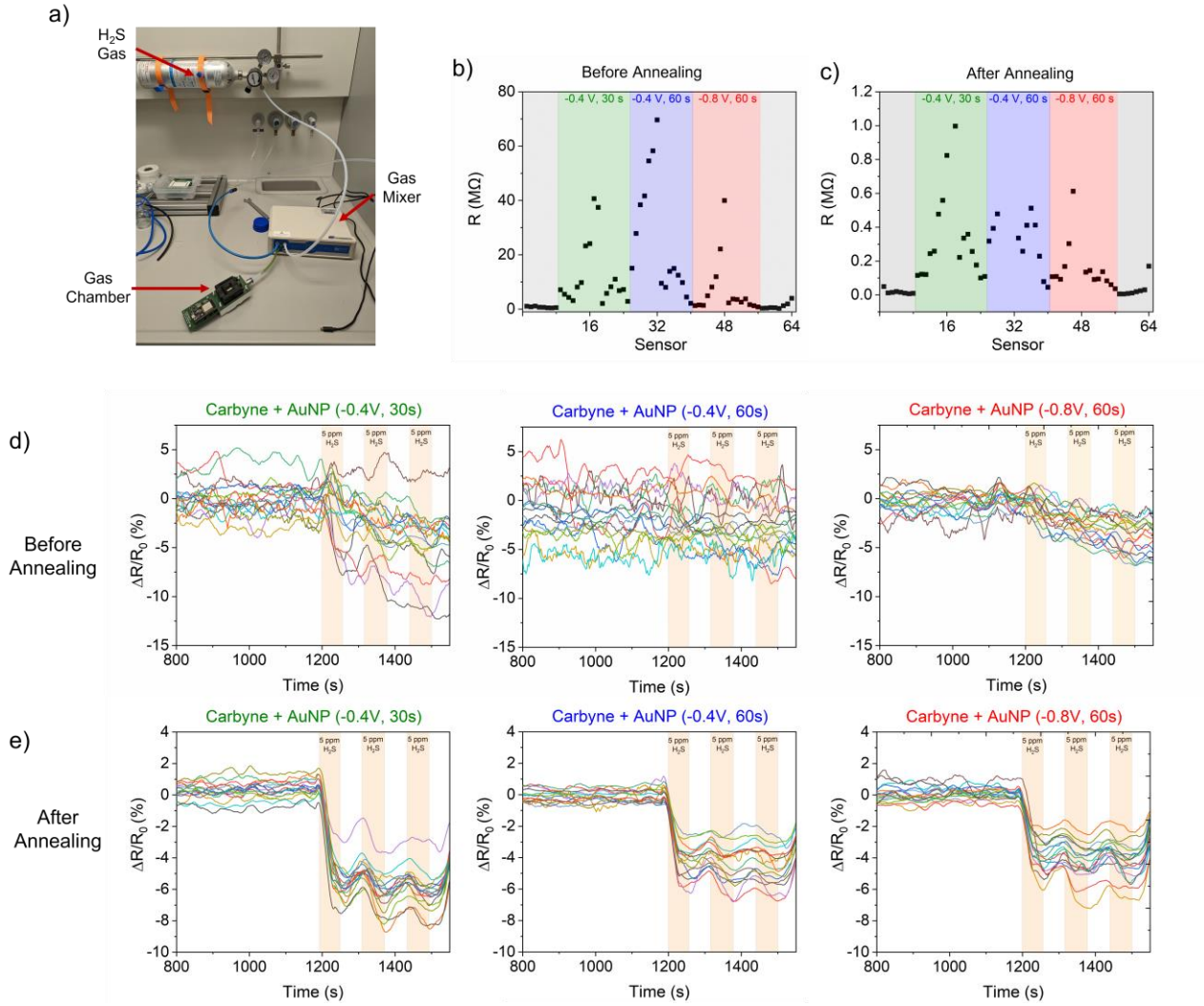

Abbildung 6. Sensorantwort von mit Goldnanopartikeln (AuNP) funktionalisierten, mit Carbin angereicherten Filmen ggü. H2S-Gas. (a) Versuchsaufbau des Gaskammersystems. (b) Absoluter elektrischer Widerstand der Sensoren vor dem Temperieren. (c) Absoluter elektrischer Widerstand der Sensoren nach dem Temperieren. Sensorsignal (ΔR/R0) ggü. 5 ppm H_2S-Gas (d) vor und (e) nach des Temperiervorganges.

Alle Sensoren zeigen ein hohes Signalrauschen auf (vgl. Abbildung 6d), welches mutmaßlich auf ihre hohen absoluten Widerstandswerte zurückzuführen ist. Nach der Einwirkung von H2S wurde bei den mit -0,4 V für 30 Sekunden funktionalisierten Sensoren ein deutlicher Rückgang des Widerstands beobachtet, wohingegen die beiden anderen Gruppen keine signifikante Änderung zeigten. Aufgrund des stark verrauschten Signals kann keine Signalerholung unter reinem N_2-Fluss beobachtet werden.

Um die Film-Substrat-Haftung und somit die elektrischen Eigenschaften des mit Carbin angereicherten Films zu verbessern, wurden die Mehrkanalsensoren 30 Minuten lang bei 200 °C in einer Luftatmosphäre temperiert und der zuvor beschriebene Versuch anschließend wiederholt. Die Abbildungen 6b und 6c zeigen ein deutliches Absenken des elektrischen Widerstands unter 1,2 MΩ nach dem Ausglühen, welches mit einer Verringerung des Signalrauschens und zur Verbesserung der Sensorleistung einhergeht.

Alle AuNP-funktionalisierten Sensoren zeigen eine vergleichbare Sensorantwort von etwa 6 % gegenüber dem ersten Expositionszyklus mit 5 ppm H_2S sowie eine unvollständige Regeneration während der Spülung mit reinem N_2, was wiederum die Sensorleistung für die nächsten beiden Expositionszyklen beeinflusst. Diese Ergebnisse weisen auf eine Sensorantwort ggü. potenziell niedrigeren H_2S-Konzentrationen unter Einhaltung einer ausreichend langen Erholungszeit unter Stickstofffluss hin.

In einer weiteren Phase der Studie wurde ein mit 6.000 Kohlenstoffpulsen beschichteter Kapton-Mehrkanalsensor vor der galvanischen Abscheidung von AuNP 30 Minuten lang bei 200 °C getempert und dieselben Parameter wie im oben genannten Versuchsaufbau verwendet (vgl. Abbildung 7a). Das thermische Ausglühen vor der Funktionalisierung verbesserte die galvanische Abscheidung der AuNP und es konnte ein kontinuierlicher Stromanstieg beobachtet werden (Abbildung 7c). Dem gegenüber stehen vorausgehende Experimente, bei denen das Ausglühen nach der Funktionalisierung von AuNP durchgeführt wurde, mit unregelmäßigen Strommessungen, welche auf den Verlust der mit Carbin angereicherten Filme aufgrund von Delaminierung zurückgeführt werden konnten (Abbildung 7b). Überdies nahm der absolute elektrische Widerstand der funktionalisierten Sensoren nach dem thermischen Tempern ab und änderte sich auch nach der AuNP-Funktionalisierung nur geringfügig (Abbildungen 7d-f). Die rasterelektronenmikroskopische Analyse belegte das erfolgreiche Wachstum der AuNP auf allen Sensoroberflächen und zeigte eine erhöhte Dichte der AuNP bei höheren Spannungen und längeren Ablagerungszeiten (Abbildungen 7g-i).

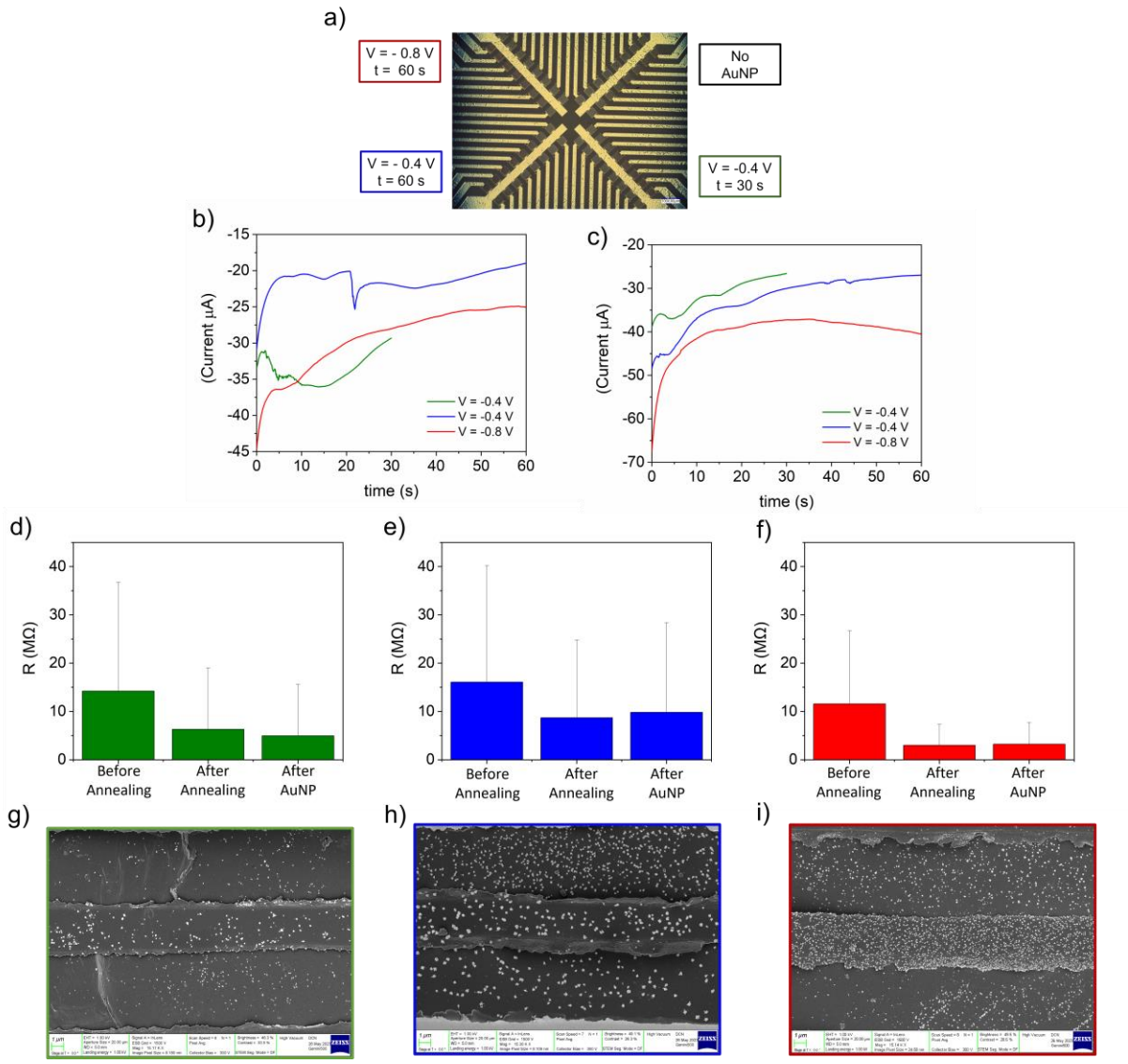

Abbildung 7. Funktionalisierung von mit Carbin angereicherten Filmen mit Goldnanopartikeln (AuNP). (a) Übersicht der Parameter für die AuNP-Elektroabscheidung auf drei Gruppen von je 16 einzelnen Sensoren. Gemessener Strom während der AuNP-Elektroabscheidung *vor* (b) und *nach* (c) dem thermischen Ausglühen. Durchschnittlicher absoluter elektrischer Widerstand vor und nach dem thermischen Ausglühen und nach der AuNP-Funktionalisierung der Sensoren unter Verwendung von (d) -0,4 V für 30 s, (e) -0,4 V für 60 s und (f) -0,8 V für 60 s. (g-i)

Nach der Funktionalisierung mit AuNP wurde die Sensorfähigkeit des Mehrkanalgeräts für Schwefelwasserstoff (H_2S) mit einem selbstgebauten Kammersystem zur Analyse von Gasen und einem Gasmischer (GB-103, MCQ Instruments) untersucht. Die Mehrkanalsensoren wurden 10 Minuten lang je 500 ppb (parts per billion) H2S ausgesetzt, während die Änderung des elektrischen Widerstands kontinuierlich aufgezeichnet wurde. Der Expositionszyklus wurde viermal wiederholt, die Gesamtdurchflussrate bei 500 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute) wurde dabei konstant gehalten. Sensoren, die auf einem nicht funktionalisierten, mit Carbin angereicherten Film basieren, reagierten auf keinen Expositionszyklus ggü. H_2S, während alle mit AuNP-funktionalisierten Sensoren eine Widerstandsabnahme bei der Exposition von H_2S-Gas zeigten. Gleichzeitig wurde die höchste Sensorreaktion für den ersten

Expositionszyklus gemessen, wodurch die Reaktion auf die folgenden Zyklen aufgrund der unvollständigen Erholung während der Spülphase unter reinem N_2-Gas abnahm. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass die Ansprechempfindlichkeit mit zunehmender AuNP-Dichte anstieg (Abbildung 8a-d).

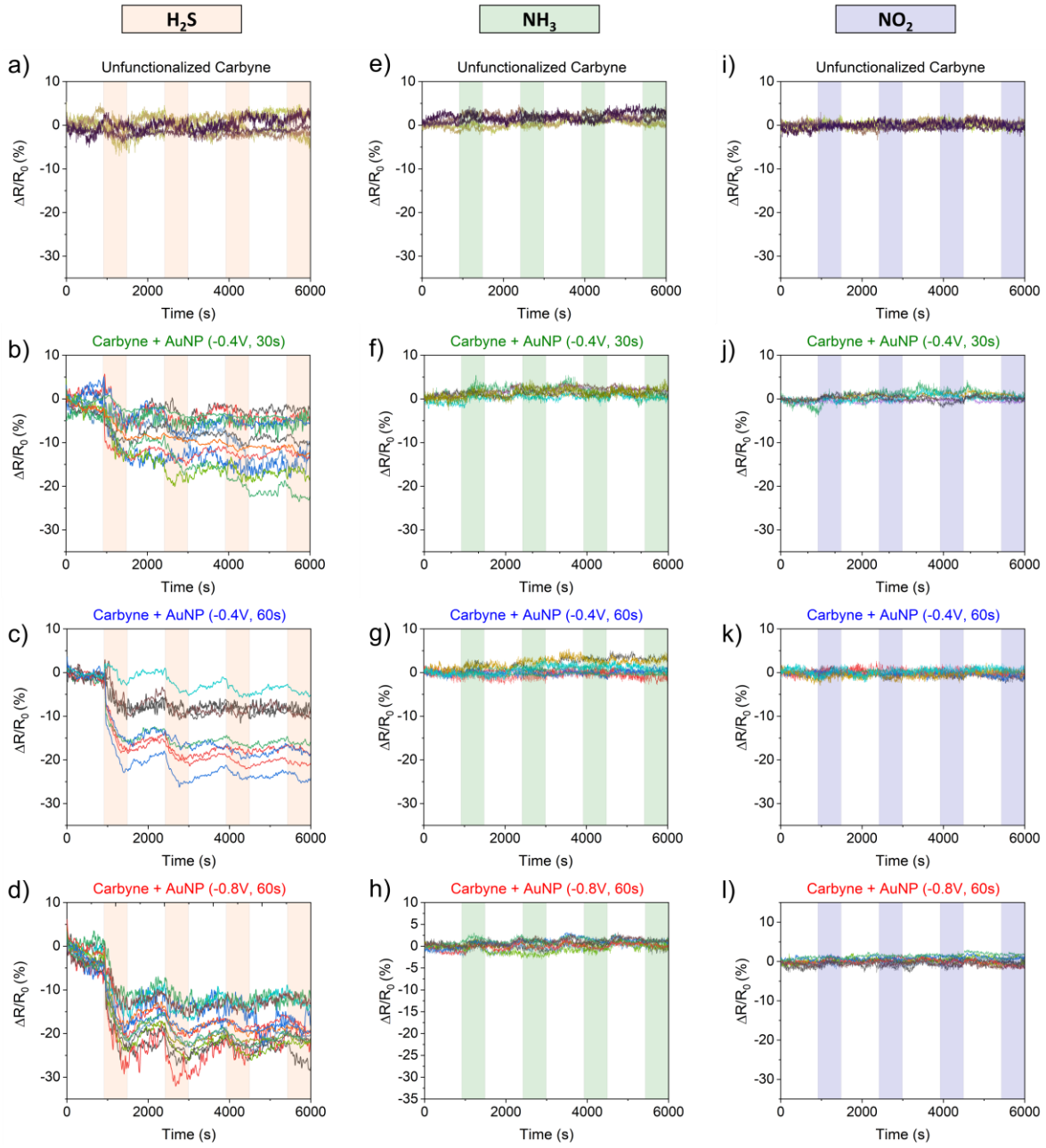

Abbildung 8. Ansprechverhalten ($\Delta R/R_0$) von AuNP-funktionalisierten und nicht-funktionalisierten Sensoren auf Carbin-Basis für 500 ppb H_2S (a-d), NH_3 (e-g) und NO_2 (i-l) Gas. Die farbigen Bereiche stellen die Gasexpositionszyklen dar.

Um die Selektivität der Sensoren zu untersuchen, wurden die Mehrkanalsensoren vergleichbaren Konzentrationen von NH_3- und NO_2-Gasen ausgesetzt. Wie in den Abbildungen 8e-l dargestellt, wurde keine signifikante Sensorreaktion gemessen, was die hohe Selektivität für H_2S belegt. Dieses Ergebnis lässt sich durch die hohe Adsorptionsenergie

von H_2S-Molekülen an die AuNP erklären, welche zuvor auf die mit Carbin angereicherten Filme abgeschieden wurde. Wie mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) CP2K Code berechnet, ist die Energie jedoch niedriger als diejenige, die für AuNP-funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) berechnet wurde, was unsere früheren Ergebnisse unterstützt, bei denen höhere Sensorreaktionen bei der Verwendung von CNT-basierten Sensoren gemessen wurden. Demgegenüber wurden für AuNP, die auf mit Carbin angereicherten Filmen abgeschieden wurden, im Vergleich zu CNTs höhere Adsorptionsenergien berechnet, was unsere Beobachtungen einer dichteren AuNP-Abdeckung unterstreicht (Abbildung 9 und Tabelle 4).

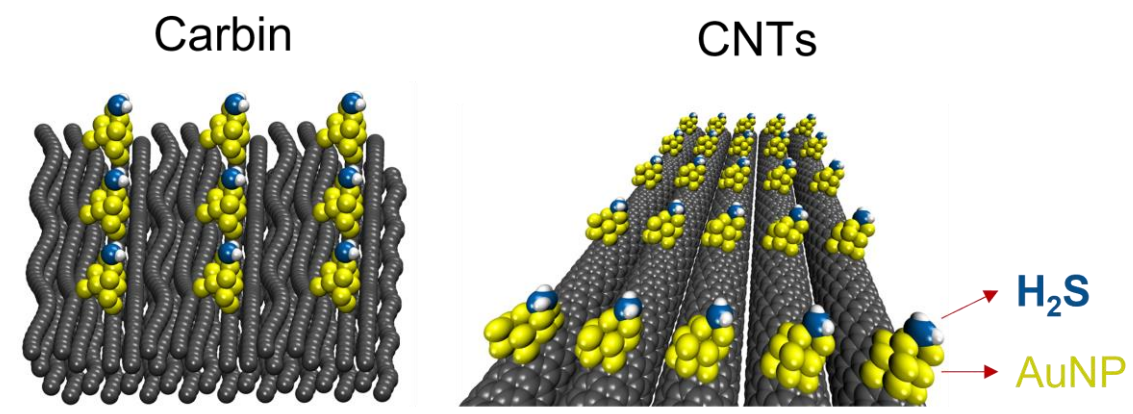

Abbildung 9. Dichtefunktionaltheorie (DFT) Simulation von auf AuNP-funktionalisierten Carbinfilmen und Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs).

Tabelle 4. Adsorptionsenergien und Ladungstransfer von H_2S-Gasmolekülen auf AuNP-funktionalisierten, mit Carbin angereicherten Filmen und Kohlenstoffnanoröhren (CNTs).

	Carbin	**CNTs**
H_2S Adsorption Energy	-0.53 eV	-0.7 eV
AuNP Adsorption Energy	-3.03 eV	-1.05 eV
Charge Transfer		
Charge in nanomaterial	-0.53 e	+0.08 e
Charge in Au	+0.34 e	-0.28 e
Charge in H_2S	+0.19 e	+0.2 e

Tätigkeit

T4.1 Transistor-Biosensoren auf Basis von Carbinfilmen

Deliverable

D4.1 Transistor-Biosensoren

Für die Herstellung von Biosensoren auf Carbin-Basis wurden Mehrkanalarrays entworfen und auf flexiblen Polyimidfolien (Kapton) hergestellt. Ein Array besteht aus 64 einzelnen Sensoren, die in zwei Gruppen zu je 32 Stück angeordnet sind und sich eine gemeinsame Source-Elektrode teilen. Mehrere Proben wurden zu " SWISSIMPIANTI Sagl " geschickt, um dort mit 5.000, 6.000 und 7.000 Kohlenstoffpulsen angereicherte Schichten abzuscheiden. Anschließend wurden optische und elektrische Charakterisierungen durchgeführt (Abbildung 10a-c). Die Metallelektroden wurden elektrisch mit Fotolacken passiviert, um den ordnungsgemäßen Betrieb der Bauelemente mit einer externen Gate-Elektrode sicherzustellen (Abbildungen 10d und 10e). Die Übertragungseigenschaften in Phosphatpuffersalzlösung (PBS) zeigten ein p-Typ-Verhalten mit relativ geringem Gatestromverlust. Es wurde jedoch beobachtet, dass nach jeder elektrischen Messung spezifische Spitzen bei etwa -0,2 V und 0,2 V auftraten, was auf eine Redoxreaktion des Goldes aufgrund der Verschlechterung der elektrischen Passivierungsschicht hindeutet. Leider waren die Carbinfilm-Eigenschaften in flüssigen Medien nicht stabil genug, um die Biofunktionalisierung und die Empfindlichkeit gegenüber dem Gehalt an Ionen und Biomolekülen in der Flüssigkeit zu testen.

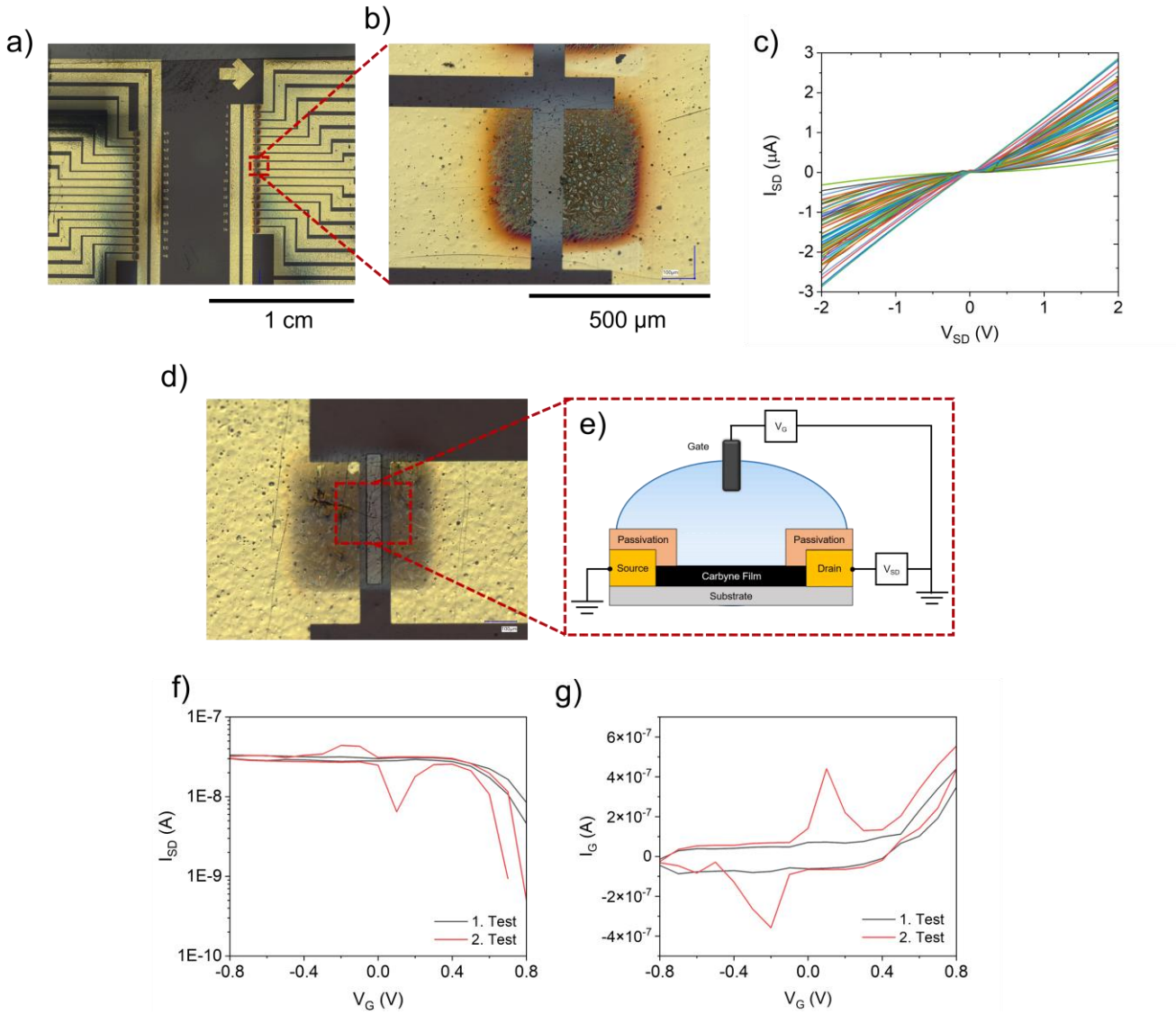

Abbildung 10. Feldeffekttransistoren (FETs) auf der Grundlage von mit Carbin angereicherten Filmen. (a) Optische Aufnahme des Mehrkanalsensors und (b) einzelner Sensor, der lokal mit einem mit Carbin angereicherten Film beschichtet ist. (c) Elektrische Charakterisierung (Transfercharakteristik mittels I-V-Kurven). (d) Einzelner Sensor nach elektrischer Passivierung. (e) Schematische Darstellung des hergestellten FET. (f) Übertragungseigenschaften und (g) Gateströme der hergestellten FETs auf Carbin-Basis.

Quellenverzeichnis

1. Paillard, V. On the Origin of the 1100 Cm−1 Raman Band in Amorphous and nanocrystalline Sp3 Carbon. *Europhys Lett* **2001**, 54 (2), 194. https://doi.org/10.1209/EPL/I2001-00105-4.

2. Milani, P.; Ferretti, M.; Piseri, P.; Bottani, C. E.; Ferrari, A.; Li Bassi, A.; Guizzetti, G.; Patrini, M. Synthesis and Characterization of Cluster-Assembled Carbon Thin Films. *J Appl Phys* **1998**, 82 (11), 5793. https://doi.org/10.1063/1.366446.

3. Khanna, R.; Ikram-Ul-Haq, M.; Rawal, A.; Rajarao, R.; Sahajwalla, V.; Cayumil, R.; Mukherjee, P. S. Formation of Carbyne-like Materials during Low Temperature Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: A Natural Resource of Linear Sp Carbons. *Scientific Reports* **2017**, 7 (1), 1–8. https://doi.org/10.1038/s41598-017-17240-1.

4. Jurkiewicz, K.; Pawlyta, M.; Zygadło, D.; Chrobak, D.; Duber, S.; Wrzalik, R.; Ratuszna, A.; Burian, A. Evolution of Glassy Carbon under Heat Treatment: Correlation Structure–Mechanical Properties. *J Mater Sci* **2018**, 53 (5), 3509–3523. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1753-7.

5. Panes-Ruiz, L. A.; Riemenschneider, L.; Al Chawa, M. M.; Löffler, M.; Rellinghaus, B.; Tetzlaff, R.; Bezugly, V.; Ibarlucea, B.; Cuniberti, G. Selective and Self-Validating Breath-Level Detection of Hydrogen Sulfide in Humid Air by Gold Nanoparticle-Functionalized Nanotube Arrays. *Nano Res* **2021**. https://doi.org/10.1007/s12274-021-3771-7.

Tätigkeit

T5.3 Dissemination

Die Forschungsergebnisse wurden allen Projektpartnern auf den jährlichen Projekttreffen sowie auf den folgenden Veranstaltungen vorgestellt:

- 10th International Conference on Micro-Nanoelectronics, Nanotechnology, and MEMs (MircoNano). Athens, Griechenland. 2-5 November, 2023.
- XXXVII Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science. Thessaloniki, Griechenland, 17-20 September, 2023.
- 49th International Conference on Micro- and Nano Engineering (MNE). Berlin, Deutschland, 25-28 September, 2023.
- Smelling Machines Symposium. Cells, Humans and Robots. Center for Regenerative Therapies Dresden (CRTD). Dresden, Deutschland. 20 März, 2023.
- 45th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). Vienna, Österreich. 11-15 Mai, 2022.

Folgende Publikationen mit Bezug zum CarbyneSense Projekt entstanden während der Laufzeit des Projekts:

- Dargie, W.; Wen, J.; Panes-Ruiz, L. A.; Riemenschneider, L.; Ibarlucea, B.; Cuniberti, G. Monitoring Toxic Gases Using Nanotechnology and Wireless Sensor Networks. *IEEE Sens J* **2023**, *23* (11), 12274–12283. https://doi.org/10.1109/JSEN.2023.3269723.

- Yildirim, E. E.; Panes-Ruiz, L.-A.; Yemulwar, P.; Cihan, E.; Ibarlucea, B.; Cuniberti, G. Carbon Nanotube Neurotransistors with Ambipolar Memory and Learning Functions. *MRS Bulletin 2024* **2023**, 1–13. https://doi.org/10.1557/S43577-023-00613-5/FIGURES/6.

- Aleksandrova, M.; Ustova, B.; Tsanev, T.; Raptis, I.; Tserepi, A.; Gogolides, E.; Kolev, G. Microheater Topology for Advanced Gas Sensor Applications with Carbyne-Enriched Nanomaterials. *Applied Sciences (Switzerland)* **2024**, *14* (5). https://doi.org/10.3390/app14051728.

- Aleksandrova, M. Investigating the Role of Palladium Electrical Contacts in Interactions with Carbyne Nanomaterial Solid Matter. *Front Mater* **2024**, *11*. https://doi.org/10.3389/fmats.2024.1422398.

- Aleksandrova, M.; Kolev, G.; Dobrikov, G.; Brigadin, A.; Lukin, A. Unlocking the Carbyne-Enriched Nanocoating Sensitivity to Volatile Organic Vapors with Plasma-Driven Deposition onto Bulk Micromachined Silicon Membranes. *Nanomaterials 2022, Vol. 12, Page 2066* **2022**, *12* (12), 2066. https://doi.org/10.3390/NANO12122066.

- Aleksandrova, M.; Kolev, G.; Brigadin, A.; Lukin, A. Mass-Sensitive Gas Detectors Based on Bulk Micromachined Silicon Cantilevers Coated by Carbyne-Enriched Nanolayer. In *Proceedings of the International Spring Seminar on Electronics Technology*; IEEE Computer Society, 2022; Vol. 2022-May. https://doi.org/10.1109/ISSE54558.2022.9812768.

- Aleksandrova, M.; Kolev, G.; Brigadin, A.; Lukin, A. Gas-Sensing Properties of a Carbyne-Enriched Nanocoating Deposited onto Surface Acoustic Wave Composite Substrates with Various Electrode Topologies. *Crystals (Basel)* **2022**, *12* (4). https://doi.org/10.3390/cryst12040501.

- Panes-Ruiz, L.A.; Ibarlucea, B.; Riemenschneider, L.A.; Cuniberti, G. Selective H_2S gas sensors base don AuNP-functionalized carbyne-enriched films". *In preparation.*

- Nioras, D.; Kefallinou, D.; Ioannou, D.; Panes-Ruiz, L.A.; Ibarlucea, B., Cuniberti, G.; Lan, T.; Tserepi, A.; Golgolides, E. Enhanced mechanical durability of polymeric nanowires via carbyne-enriched film deposition for bactericidal action. *Submitted to Nanotechnology*.

Das Projekt wird auf einer Internetpräsenz unter dem folgenden URL vorgestellt:

https://www.researchgate.net/project/Carbyne-Films-Synthesis-of-a-New-Class-of-Carbon-Allotrope-and-Novel-Applications-in-Sensors-and-Biosensors

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Pos. 0812 (Personalausgaben Beschäftigte E12–E15)

Am Institut für Werkstoffwissenschaft, Professur für Materialwissenschaft und Nanotechnik, wurden die Projektarbeiten von Herrn Dr. Luis Antonio Panes Ruiz durchgeführt. Er war vom 01.01.2022 bis 31.03.2023 zu 60 % und vom 01.04.2023 bis 31.05.2024 zu 100 % im Projekt beschäftigt.

Pos. 0843 (Sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben)

Unter diesem Punkt wurden Laborverbrauch, Gase und Chemikalien sowie Elektronikmaterial abgerechnet.

Pos. 0846 (Dienstreisen)

Das Budget für Dienstreisen wurde hauptsächlich für Projekttreffen mit den Verbundpartnern (Western-Caucasus Research Center Russland und Chuvash State University Russland bis 24.02.2022, Technical University of Sofia Bulgarien, National Centre for Scientific Research "Demokritos" Griechenland, Istanbul Teknik University Türkei, Firma Italy PVD Italien) und für eine Konferenz im Ausland, Micro Nano 2023, Athen, 11/2023, verwendet.

Auf Grund von COVID-19 waren Dienstreisen bis weit in das Jahr 2022 so gut wie nicht durchführbar.

Pos. 0850 (Gegenstände und andere Investitionen)

Die Beschaffung des in der Geräteliste vom 29.09.2021 angegebenen Gerätes erfolgte wie geplant.

Das Budget der bewilligten Mittel wurde insgesamt eingehalten und nicht überschritten. Details sind im Verwendungsnachweis enthalten.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

In den letzten Jahrzehnten wurden Materialwissenschaft und -technik durch die mit dem Nobelpreis ausgezeichnete Entdeckung von Graphen (2010) und den sprunghaften Anstieg von Forschung, Veröffentlichungen, Patenten und Anwendungen im Zusammenhang mit Graphen stark geprägt. Interessanterweise folgte diese Auszeichnung auf den Nobelpreis im Jahr 2000 für leitfähige Kohlenstoffmaterialien, Polyacetylene, die abwechselnd einfache und doppelte Kohlenstoffbindungen enthalten. In der Zeit nach der Entdeckung von monoatomaren Graphenschichten sind mehrere neue zweidimensionale Materialien aufgetaucht, von denen erwartet wird, dass sie in naher Zukunft einen großen Einfluss auf unser tägliches Leben, einschließlich ihrer Verwendung in der Mikroelektronik für den Mainstream-Markt, haben werden.

Es ist jedoch nicht nur Graphen, welches das große Interesse an Kohlenstoffmaterialien auf sich zieht. So gibt es auch andere hochinteressante Allotrope des Kohlenstoffs, darunter

lineare Moleküle wie Polyen (alternierende Einfach- und Dreifachbindungen, d. h. acetylenischer Kohlenstoff) und Cumulen (aufeinanderfolgende Doppelbindungen). Diese Allotrope werden als Carbin bezeichnet. Sie entwickeln sich zu einer neuen Klasse von sehr robusten, sehr zähen und sehr leichten Materialien, die die nächste Revolution des Kohlenstoffs in der Materialwissenschaft, bei textilen Materialien, bei Sensoren und weiteren elektronischen Anwendungen und in zahlreichen anderen Bereichen einläuten könnten.

Das Material Carbin ist sowohl im Hinblick auf seine Synthese als auch hinsichtlich seiner Anwendungen momentan noch weitgehend unerforscht. Daher ist das Vorhaben per Definition neuartig und pionierhaft, da praktisch noch keine Arbeiten auf diesem Gebiet durchgeführt wurden.

Diese Arbeiten, die eine Bearbeitung durch Personen mit hohem technologisch-wissenschaftlichem Kenntnisstand erforderten, haben das Methodenspektrum der Professur erfolgreich erweitert. Die Entwicklungen werden weiterhin sehr aktiv in zukünftigen Forschungsprojekten zu Gas- und Biosensoren genutzt.

Die geleistete Arbeit kann somit als angemessen eingeschätzt werden.

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses

Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene Technologien wie Mehrkanalelektroden in flexiblen Polyimidsubstraten (Kapton), Ausleseelektronik und Gaskammersysteme entwickelt. Die Neuartigkeit der Sensoren auf Carbin-Basis zeigt hohes Potential für den Schutz des geistigen Eigentums und stellt eine große Bereicherung für den Katalog der in unserer Gruppe entwickelten Nanomaterialien für Sensoranwendungen dar. In diesem Zusammenhang prüfen wir die Möglichkeit der Gründung eines Start-up-Unternehmens durch verschiedene Validierungsaufrufe, um unsere auf Nanomaterialien basierenden Sensoren für spezifische Anwendungen im Bereich der medizinischen Diagnostik zu entwickeln. Dazu nahm die Professur für Materialwissenschaft und Nanotechnik vom 20.10.22 bis 09.12.22 an dem von Dresden-Exists organisierten Business-Ideen-Inkubationsprogramm „LifeTechLab“ teil.

Die von unserer Gruppe durchgeführte Charakterisierung des mit Carbin angereicherten Films hat die erfolgreiche Durchführung der Arbeitspakete der Projektpartner enorm unterstützt. In ähnlicher Weise wird eine weitere Zusammenarbeit angestrebt, um Carbin-basierte Sensoren für weitere relevante Gase als H2S und spezifische medizinische Diagnoseanwendungen zu entwickeln. Eine solche Zusammenarbeit kann im Rahmen der Funktionalisierung von Nanomaterialien und/oder der Datenanalyse realisiert werden.

5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Es sind keine Fortschritte an anderer Stelle auf dem Gebiet des Vorhabens bekannt geworden.