

УДК 00

Способы взвешивания микро и нано объектов

10, сентябрь 2012

Черников А.В.

*Научный руководитель: к.т.н., доцент Макарчук В.В.
Кафедра ИУ4, МГТУ им. Н.Э.Баумана, Москва, Российская Федерация*

МГТУ им. Н.Э. Баумана
bauman@bmstu.ru

В настоящее время в научных исследованиях и технических приложениях все чаще делается акцент на использование микроминиатюрных измерительных устройств. Английские аббревиатуры MEMS и NEMS, которыми обозначают соответственно микро- и нано электромеханические системы, все чаще встречаются в самых разных областях науки и техники. Эти микроскопические измерительные устройства имеют рекордные параметры и характеристики по сравнению с их макроскопическими аналогами. Они открывают путь к исследованиям в новых областях науки и техники и делают возможными реализацию таких технологий, которые еще совсем недавно казались фантастикой. Одной из современных технических проблем является регистрация малых масс.

Один из вариантов ее решения основывается на сканирующей зондовой микроскопии. Были предложены различные микроскопические резонансные системы, которые, согласно теоретическим оценкам, позволят достичь порога чувствительности в 1 дальтон $= 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг [1-5].

Высококочувствительные резонансные системы могут основываться на различных физических принципах. В качестве таковой используется комплекс на основе сканирующего зондового микроскопа «Solver» P-47-PRO фирмы «НТ МДТ» (Россия) и потенциальные технические характеристики такого комплекса.

Платформа «Solver» – это платформа сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) которая предназначена для исследования свойств поверхности различных объектов в масштабе нанометров. Она позволяет визуализировать и количественно измерять механические (твердость, упругость, вязкость и т.д.), электрические (проводимость, емкость, распределение поверхностного заряда и т.д.) и магнитные свойства объектов с размерами от нескольких микрон до единиц ангстрем. В арсенале платформы «Solver» имеется более 40 измерительных методик, которые можно использовать для исследований поверхности объектов как в неконтролируемой по составу газовой среде, так и в контролируемой среде, а также в жидкости.



Рис. 1 – СЗМ «Solver» P47-PRO [www.ntmdt.com]

Особенностью СЗМ «Solver» P47-PRO является его универсальность и гибкость. Число измерительных методик и способов воздействия на поверхность достигает несколько десятков. Схема сканирования зондом позволяет исследовать образцы размерами до $10 \times 10 \times 2$ мм. Измерительная головка может быть использована для работы в качестве выносной измерительной системы (*stand alone*). Таким образом, прибор успешно используется для исследований в медицине и биологии, исследовании материалов, изучении различных покрытий и тонких пленок, полимеров и наноструктур, химии и химической промышленности, физике и т.д. Прибор можно использовать как в небольших компаниях и университетских лабораториях, так и в больших исследовательских центрах.

Сканирование в СЗМ «Solver» P47-PRO осуществляется при помощи СЗМ-зондов. Изображение нескольких таких СЗМ-зондов приведено на рисунке 2.

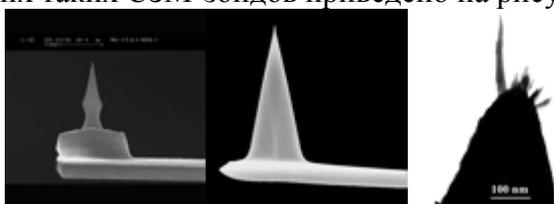


Рис. 2 – Кантилеверы для СЗМ [www.ntmdt.com]

В качестве основы для реализации микромеханической системы был выбран кантилевер NSG-01/Au, изображение которого показано на рисунке 3.

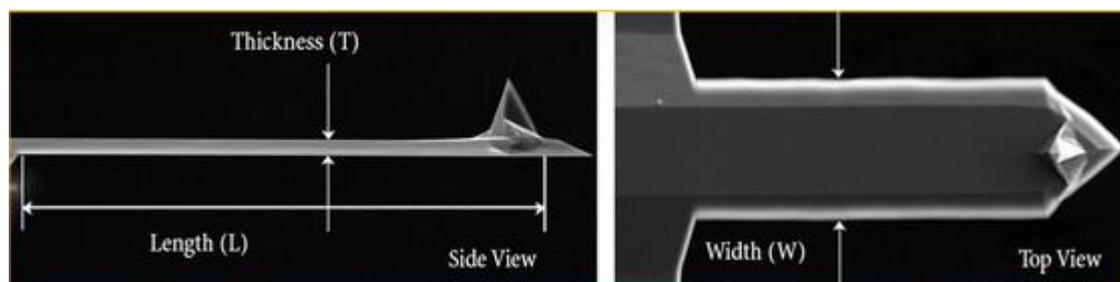


Рис. 3 – Кантилевер NSG-01/Au

В результате проведенного исследования адгезии паров этилового спирта C_2H_5OH и воды H_2O кантилевером NSG-01/Au минимальная масса, детектируемая данной

микромеханической системой, составила 53×10^8 молекул первого и 95×10^9 молекул второго вещества.

Для создания микромеханической системы резонансного взвешивания, позволяющей измерять с большей точностью, необходимо применять кантилеверы определенной геометрической формы. Изображения кантилевера для резонансного взвешивания приведено на рисунке 4.

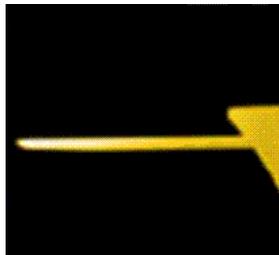


Рис. 4 – Кантилевер NSG-11_tipless [www.ntmdt.ru]

На приведенном выше рисунке изображен так называемый «tipless»-зонд, то есть кантилевер, лишенный иглы на конце консоли. Данное упрощение позволяет более точно вычислить собственные резонансные частоты кантилевера – f_0 , определение геометрического момента инерции консоли – I , константу жесткости консоли – k , присоединенную массу – Δm .

Тогда присоединенную к кантилеверу массу можно измерять с точностью до $\Delta m = 2.17 \times 10^{-17}$ кг. При уменьшении длины кантилевера в 2 раза до его собственной резонансной частоты будет иметь величину $f_p = 306,7$ кГц, а измерение присоединенной массы к кантилеверу можно измерять с точностью до $\Delta m = 3.55 \times 10^{-18}$ кг.

Заметим, что данная присоединенная масса соответствует 0,01 от массы молекулы ДНК. Известно, что молекулы ДНК являются самыми крупными биологическими молекулами. Их длина составляет от 0,25 (у некоторых бактерий) до 40 мкм (у человека). Это значительно больше самой крупной молекулы белка, которая в развернутом виде достигает длины не более 100–200 нм. Поскольку масса средней по величине молекулы ДНК составляет 6×10^{-15} кг, то она может быть достаточно легко детектирована с помощью метода резонансного взвешивания.

Для осуществления процесса измерения присоединенной к микромеханической системе массы необходимо использовать специальные активные адгезивные слои, наносимые на поверхность кантилеверов. Анализируемое вещество должно вступать в химическую реакцию с активным слоем на поверхности кантилевера, в результате которой оно должно “присоединиться” к его поверхности.

В качестве одного из вариантов активного слоя для детектирования газа H_2 , возможно использование скрученного углеродного нановолокна. Известно, что углеродные нанотрубки имеют структуру в виде тонкого свернутого в трубку тонкого слоя углерода. Такие структуры помимо прочих свойств могут выступать в роль топливной ячейки для хранения водорода и получения чистого источника энергии. Микрофотография реализации присоединения углеродных нанотрубок к концу кантилевера приведена на рисунке 5.

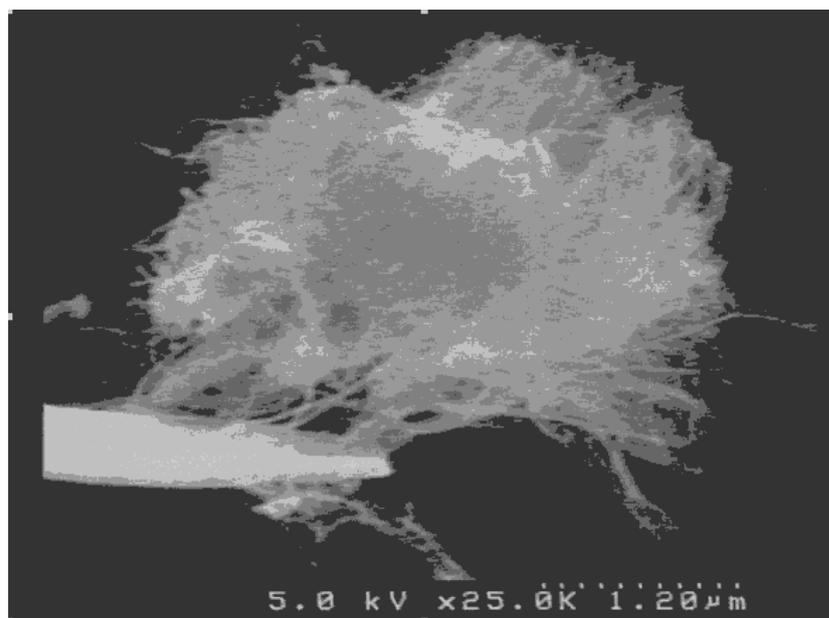


Рис. 5 – Углеродные нанотрубки, присоединенные к поверхности кантилевера [2]

Помимо сказанного ряд других веществ–полимеров аналогичным образом могут применяться в качестве активного слоя кантилевера. Данные по покрытиям приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Покрытия для кантилеверов, наносимые из растворов

	Покрытие	Раствор
1	Карбоксиметилцеллюлоза (<i>CRC</i>)	Вода
2	Поливиниловый спирт (<i>PVA</i>)	Вода
3	Поливинилпирролидон (<i>PVP</i>)	Этанол
4	Поливинилхлорид (<i>PVC</i>)	Ацетон
5	Полиуретан (<i>PU</i>)	Дихлорметан
6	Полистирол (<i>PS</i>)	-
7	Пара-метоксиметамфетамин (<i>PMMA</i>)	-

Увеличения точности измерений можно добиться и посредством использования массива микрокантилеверов расположенных на одной балке. В этом случае часть из них покрывается активным слоем, а часть - инертным, таким как золото или платина. Точное значение присоединенной массы вычисляется как разница собственных резонансных частот микрокантилеверов. В этом случае исключается влияние температурного дрейфа. Пример реализации такого массива микрокантилеверов приведен на рисунке 6.

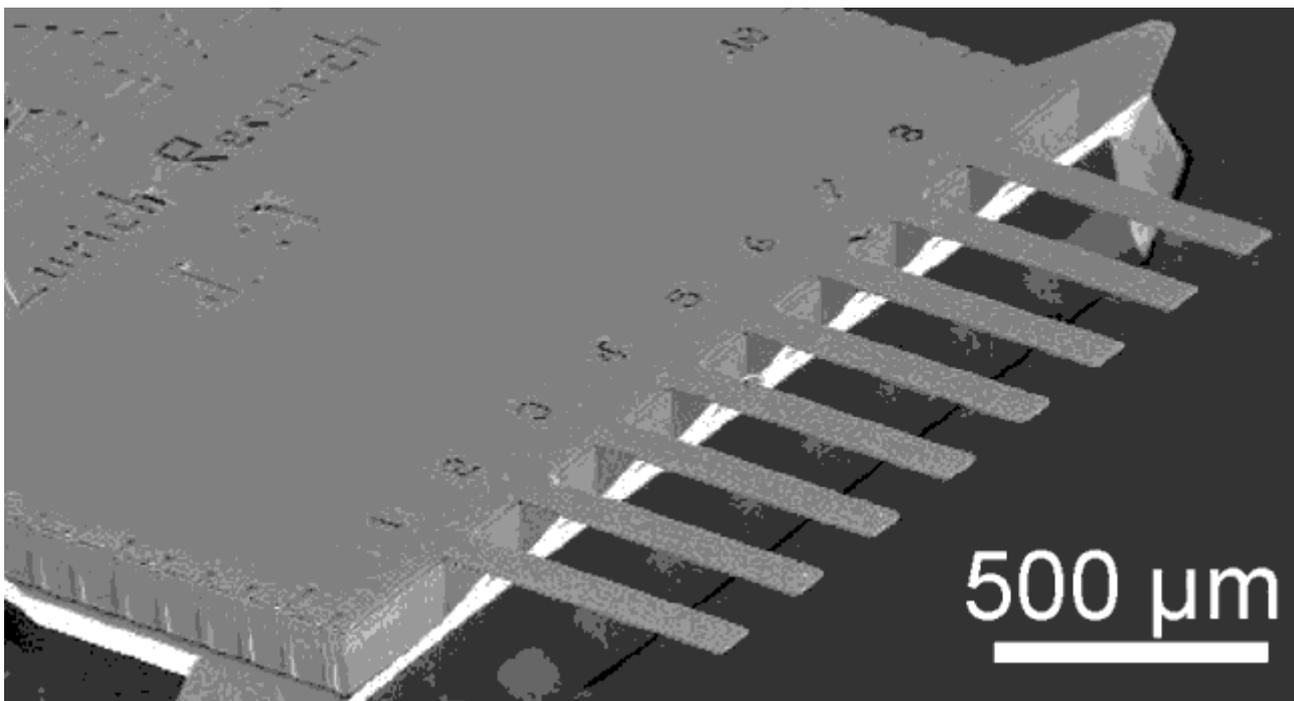


Рис. 6 – Массив микрокантилеров [6]

Наилучшими покрытиями для детектирования паров воды являются полимеры *PVA*, *СМС* и *PVP*. Вследствие адсорбции водяных паров данными полимерами происходило и изменение собственной резонансной частоты кантилевера. Помимо этого наблюдалось и изменение поверхностного напряжения между активным слоем и кантилевером, которое приводило к его изгибу.

Наилучшим покрытием для детектирования спиртов и алканов является *PVC*.

Альтернативным вариантом решения проблемы детектирования малых масс является использование микромеханических систем основанных на использовании пьезорезистивного способа определения отклонения кантилевера [2]. Принцип измерения отклонения кантилевера представлен на рисунке 7.

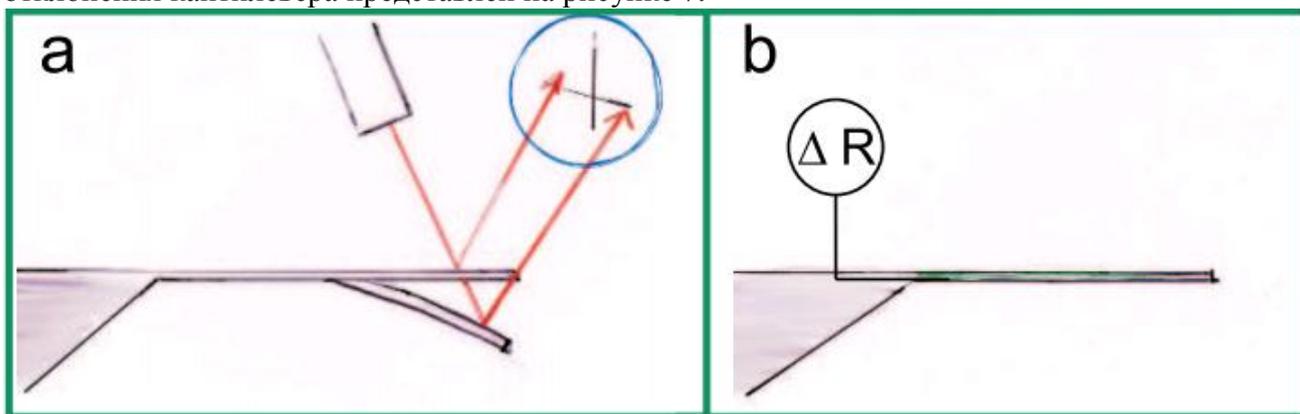


Рис. 7 – Принципы измерения отклонения микрокантилевера:
a- оптический, *b* – при помощи интегрированного пьезорезистора

Пьезорезисторы интегрируются в кантилевер в виде тонкого слоя легированного поликремния, формируемого на верхней поверхности датчика. Номинальные значения сопротивления пьезорезистора 6 кОм . Для дальнейшей работы датчика в жидкостях поверхность микрокантилевера покрывается слоем нитрида или оксида кремния. Результирующая структура такого многослойного датчика-биосенсора показана на рисунке 7.

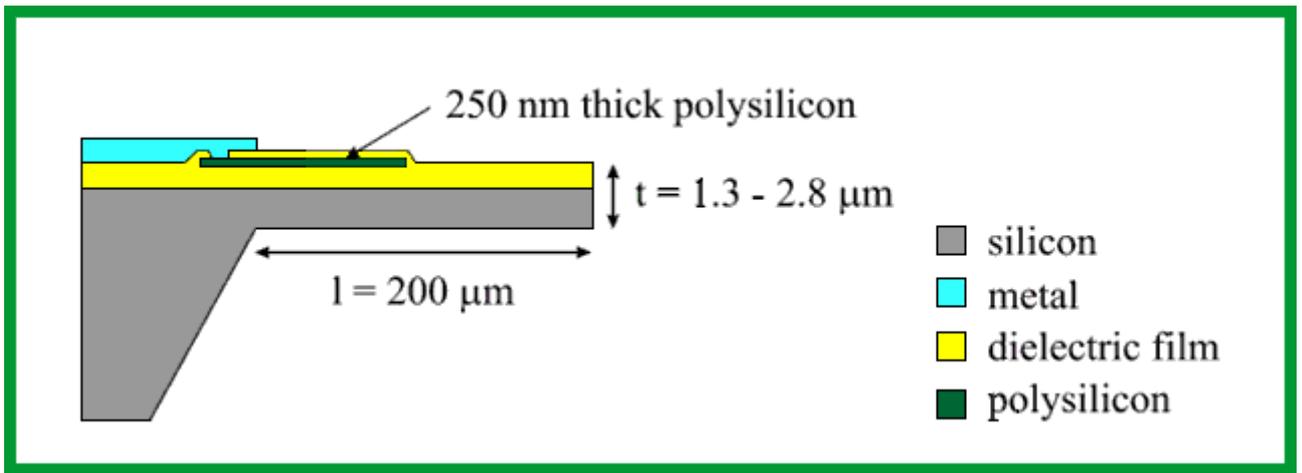


Рис. 7 - Многослойная структура микрокантилевера с интегрированным пьезорезистором

От толщины слоев микрокантилевера зависит чувствительность самого датчика-биосенсора. Типовые параметры составляющих его слоев представлены в таблице 2

Таблица 2 – Толщины слоев микрокантилевера

Слой	Толщина, мкм
Верхнее покрытие (Si_3N_4)	0.12
Диэлектрик (SiO_2)	0.095
Резистор (Poly Si p^+)	0.36
Диэлектрик (SiO_2)	1.0
Основа (Poly Si)	0.5

При использовании пьезорезистивного датчика измерение выходного параметра производится при помощи моста Уитстона. В этом случае сам пьезорезистор включается в одно из плеч моста, а два дополнительных резистора, размещенных на теле датчика, эквивалентны пьезорезисторам, размещенным в кантилеверах.

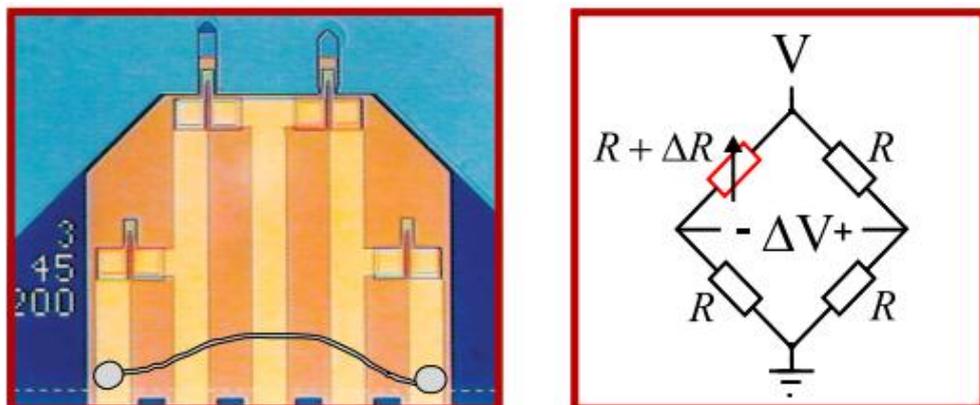


Рис. 8 – Оптическое изображение датчика (вид сверху)

Как показано на рисунке 8, резисторы расположены в основании микрокантилеверов и за ними на теле датчика. Все резисторы объединяются в мост Уитстона. Измерение изменения напряжения на мосте - ΔV - это непосредственное измерение изменения сопротивления измерительного кантилевера - ΔR .

При условии, что $\Delta R \ll R$, значение выходного напряжения может быть вычислено по формуле:

$$\Delta V = 0,25 * V * (\Delta R / R), \quad (1)$$

где V – напряжение, подводимое к мостовой схеме измерения.

Для случая молекулярной диагностики обычное напряжение питания, подаваемое на мост Уитстона составляет 4V. При данном значении питающего напряжения отношение сигнала к шуму близко к оптимальному.

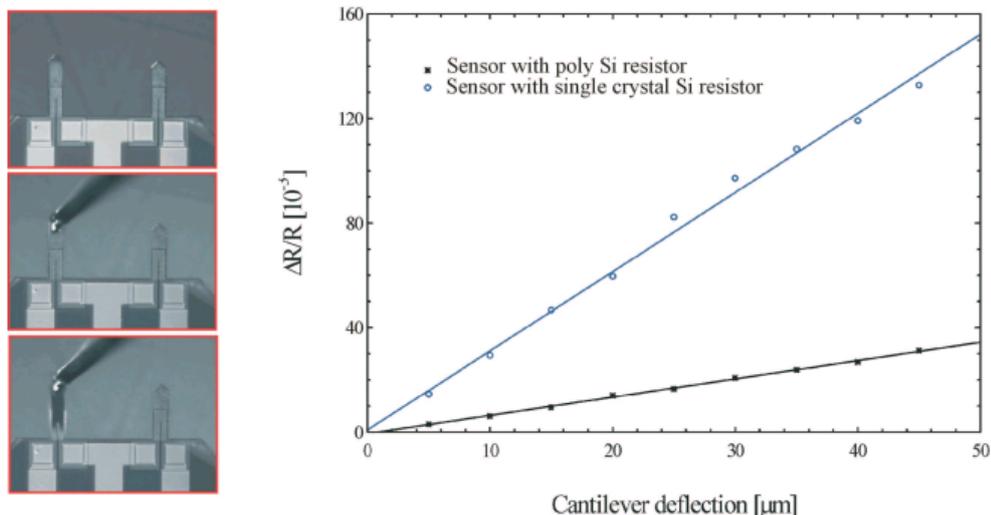


Рис. 9 - Относительное изменение сопротивления как функции изгиба

В левой части рисунка 9 показан процесс изгиба микрокантилевера при помощи микроманипулятора. На этом же рисунке приведен график зависимости чувствительности двух сенсоров на основе монокристаллического и поликристаллического Si-пьезорезистора.

На рисунке 10 представлено второе поколение биодатчиков на основе микрокантилеверов с пьезорезисторами. На нем показана конструкция биодатчика, получившего название «FagPakke».

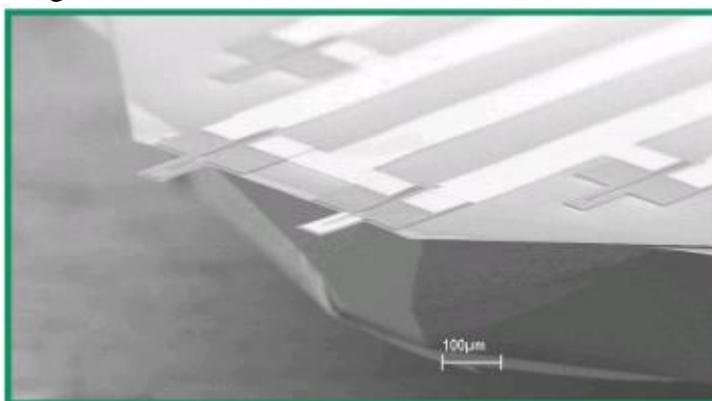


Рис. 10 – Изображение биодатчика 2-го поколения, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа

Она включает в себя два геометрически одинаковых кантилевера, которые с целью увеличения чувствительности по всей длине покрыты пьезорезисторами. Верхняя поверхность кантилевера покрыта слоем золота, используемым в качестве материала адсорбирующего детектируемые молекулы вещества.

Подводя итог, можно заключить что резонансное взвешивание микро- и нанообъектов основанное на изменении резонансной частоты используемой микромеханической системы является предпочтительным. Чувствительность зависит от ряда параметров: собственной резонансной частоты используемых кантилеверов, коэффициента жесткости кантилеверов и точности самого измерительного оборудования. Первый параметр оказывает наибольшее влияние на чувствительность микромеханической системы.

Экспериментально была детектирована присоединенная к кантилеверу масса порядка 10^9 молекул этилового спирта C_2H_5OH и 10^{11} молекул воды H_2O . Теоретически возможный предел детектирования массы составляет порядка 10^{-20} кг, что соответствует массе сложного полимера или молекулы ДНК. Данный факт доказывает возможность применения микромеханических систем, основанных на резонансном взвешивании для молекулярной диагностики.

Исследованы пути повышения точности детектирования присоединенной массы.

Путь 1-й – использование специальных активных покрытий, наносимых на поверхность кантилевера, для улучшения адгезии анализируемого вещества или адгезии строго определенного вещества.

Путь 2-й – использование массивов микрокантилеверов, в которых часть из них покрывается активным слоем, а часть – инертным для анализируемого вещества слоем, например пленкой золота Au или платина Pt. Данный способ позволяет исключить температурный дрейф микромеханической системы.

Чувствительность метода резонансного взвешивания увеличивается с уменьшением габаритных размеров кантилеверов. На данный момент разработаны технологии получения кантилеверов с заданными механическими свойствами ультратонких однокристалльных кремниевых кантилеверов, толщиной 60 нм. Увеличение чувствительности является серьезной проблемой.

Путь 3-й – изготовление собственных микрокантилеверов с заданными механическими свойствами.

Литература

1. Ekinici K.L., Yang Y.T., Roukes M.L. Ultimate limits to inertial mass sensing based upon nanoelectromechanical systems // J. Appl. Phys. 2004. P. 95, 5.
2. Drummond T.G., Hill M.G., Barton J.K. //Nature Biotechnology. 2003. P. 21, 10, 1192-1199.
3. А.И.Власов, А.А.Денисов, К.А.Елсуков Бионаноинженерия: Учебное пособие. - М.: Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2011. - 224 с.: ил. (Библиотека "Наноинженерия": в 17 кн. Кн.15).
4. Власов А.И., Елсуков К.А., Шахнов В.А. Интеллектуальный комплекс молекулярной диагностики // Альманах современной науки и образования - Тамбов: "Грамота", 2008. - №7(14): Математика, физика, строительство, архитектура, технические науки и методика их преподавания. С.43-45.
5. Власов А.И., Елсуков К.А., Шахнов В.А. Программно-технический комплекс молекулярной диагностики// Неразрушающий контроль и техническая диагностика в промышленности: тезисы докладов 7-ой международной конференции - Москва, 11-13 марта 2008 г. - М.: Машиностроение, 2008. - 208 с.: ил. С.165-167.