

УДК 621.315

ЗОНДИРОВАНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ЕМКОСТНЫМИ ПОЛЕВЫМИ ДАТЧИКАМИ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА

А. ПОГОСЯН^{1,2}, М.Г. АБУЗАР^{1,2}, П. КРИСТИЕНС³, О.А. УИЛЬЯМС³,
К. ХЕНЕН^{3,4}, П. ВАГНЕР³, М.Дж. ШИННГ^{1,2}

¹Институт нано- и биотехнологий (ИНБ),
Аахенский университет прикладных наук, Юлих, Германия

²Институт био- и наносистем (ИБН-2), Исследовательский центр Юлих, Германия

³Институт исследования материалов, Университет Хассельт, Дипенбек, Бельгия

⁴Секция IMOMEC, IMEC, Бельгия

(Поступила в редакцию 17 октября 2007 г.)

Исследована возможность безметочного электрического детектирования послойно-адсорбированного многослойного полиэлектролита (ПЭ) с использованием емкостно-полевой структуры электролит–алмаз–диэлектрик–полупроводник (ЭАДП). В качестве модельной системы использовались положительно заряженный ПГА (поли (гидрохлорид аллиламина)) и отрицательно заряженный ПСН (поли (4-стирен-сульфонат натрия)). Нанокристаллические алмазные пленки выращивались на подложках *p*-Si-SiO₂ методом усиленного плазмой микроволнового химического осаждения паров смеси метана и водорода. Сенсоры ЭАДП, реагирующие на заряженные макромолекулы, описаны методами “емкость–напряжение” и “постоянная емкость”. Получен сдвиг кривых емкость–напряжение и кривых постоянной емкости, меняющийся после адсорбции каждого, соответственно, полианионного либо поликатионного слоя. Обсуждается влияние числа адсорбированных слоев ПЭ и полярности внешнего слоя на отклик сенсора.

1. Введение

Искусственно выращиваемые тонкие пленки алмаза, благодаря своим редким свойствам, а именно, высокой химической инертности, большому интервалу электрохимического потенциала, возможности использования в химически жестких условиях без пассивации поверхности, требующейся в кремниевых сенсорах, возможности создания интерфейсов для биологических систем путем прямого связывания биологических элементов распознавания с поверхностью алмаза посредством углеродных групп и биосовместимости, привлекают большое внимание как перспективные материалы для датчиков химического и биологического зондирования, в частности, детектирования молекулярных взаимодействий на поверхностях раздела между твердой и жидкой фазами [1-3]. Изучение молекулярных

взаимодействий на поверхностях раздела представляет большой интерес для широкого спектра применений – от медицины, генетики, пищевой и фармацевтической промышленности и до биосенсорики, матриц ДНК и протеиновых чипов.

Большинство полевых (био-) химических сенсоров на основе алмаза выполнены на поли- либо монокристаллических алмазных пленках с использованием транзисторных структур [4-10]. Недавно нами были предложены и экспериментально изготовлены конструктивно простые и недорогие в изготовлении емкостные полевые слои ЭАДП, в которых нанокристаллические алмазные (НКА) пленки с поверхностями, терминированными водородом (Н-ЭАДП) и кислородом (О-ЭАДП), использовались как рН-чувствительный материал для датчиков [11,12].

В настоящей работе реализованы ЭАДП сенсоры с О-терминированными НКА элементами, модифицированными самосборками многослойных ПЭ, и показана возможность их использования для безметочного электрического детектирования заряженных макромолекул. В качестве модельных систем использованы положительно заряженный ПГА и отрицательно заряженный ПСН. Эти ПЭ являются линейными макромолекулярными цепочками, содержащими большое число заряженных либо способных заряжаться групп при растворении в подходящем полярном растворителе, как правило, в воде. Последние эксперименты по детектированию многослойных ПЭ (нанесенных на SiO₂ или Ta₂O₅) с использованием в качестве датчиков транзисторных структур [13], емкостных ЭДП сенсоров [13-15] либо кремниевых тонкопленочных резисторов [16,17] показали, что полевые устройства в сочетании с техникой послойных самосборок [18,19] могут быть отличными инструментами для непосредственного электрического мониторинга, в реальном времени, адсорбции и связей заряженных макромолекул. Вообще, многослойные ПЭ представляют собой весьма полезную модельную систему для исследования молекулярных взаимодействий на границе между жидкостью и полевым устройством.

2. Экспериментальная часть

2.1. Изготовление сенсора

Недопированные тонкие (толщиной 100–500 нм) пленки НКА выращивались на структуре *p*-Si-SiO₂ (термически выращенный SiO₂; 1–10 Ом·см, 50 нм) путем микроволнового (2.45 ГГц), ускоренного плазмой, химического осаждения паров из смеси метана с водородом в реакторе AStEX. Для получения нанокристаллической структуры пленки выращивались в обогащенной водородом плазме с небольшой (менее 5%) примесью метана. Подробности процесса изготовления пленок НКА приведены в [20,21].

Как правило, поверхности изготовленных НКА Н-терминированы и имеют поверхностную проводимость *p*-типа. Для получения О-терминированных НКА со свойствами изолятора, поверхность алмаза обрабатывалась в окислительной кипящей смеси H₂SO₄ и KNO₃. Алюминиевая пленка толщиной 300 нм наносилась на тыльную сторону сенсора в качестве контактного слоя. Размер чипа сенсоров ЭАДП составлял 10 мм (10 мм).

Характеристики пленок НКА измерялись методами эллипсометрии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской спектроскопии фотоэлектронов (РСФ).

СЭМ изображение на рис.1 есть пример морфологии пленок НКА толщиной 100 нм и 500 нм, нанесенных на подложку p -Si-SiO₂. Видно, что пленки состоят из мелких, случайно ориентированных зерен. Средний размер зерен в пленке НКА толщиной 100 нм, измеренный по СЭМ изображению, составлял примерно 100 нм. Результаты РСФ анализа показали, что отношение атомных концентраций О/С составляет для О-терминированной пленки НКА примерно 10 ат%.

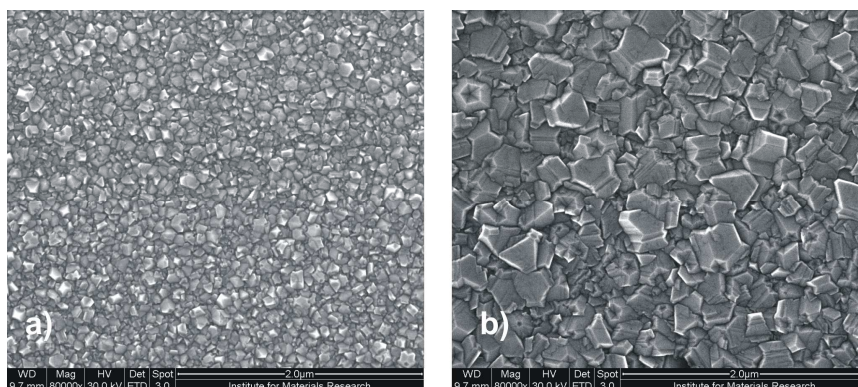


Рис.1. Сканирующая электронная микрография пленки НКА, нанесенной на подложку p -Si-SiO₂; (а) толщина пленки – 100 нм, (б) толщина пленки – 500 нм.

2.2. Действие сенсоров ЭАДП с многослойными ПЭ

Многослойные ПЭ были изготовлены методом послойной сборки с последовательной адсорбцией ПГА и ПСН из соответствующего раствора ПЭ (50 μ М ПГА или ПСН, 0.1 М NaCl без буфера, pH 5.3). Чипы с сенсорами ЭАДП последовательно погружались во время эксперимента в раствор соответствующего ПЭ на время, необходимое для адсорбции одного монослоя (обычно от 5 до 15 минут), после чего промывались в буферном растворе либо в сверхчистой воде. Эта процедура повторялась до тех пор, пока набиралось нужное количество слоев (в настоящей работе наибольшее число слоев было 13). Толщина слоя ПЭ, измеренная эллипсометрическим отображением (EP³, Nanofilm, Германия) составляла примерно 2 нм на слой, что согласуется с результатами [14]. Подробности процесса адсорбции ПЭ можно найти в [13-15].

2.3. Измерительная установка

На рис.2 схематически изображены установка для измерений (а) и сечение слоистой структуры сенсора ЭАДП с адсорбированным слоем ПЭ (б). Для измерений сенсор ЭАДП помещался в самодельную измерительную ячейку, изолированную с помощью уплотнения, которая с лицевой стороны контактирует с электролитом и реперным электродом, а с тыльной стороны – с позолоченным игольчатым контактом. Площадь контакта сенсора ЭАДП с раствором определяется диаметром и составляла примерно 0.5 см². В качестве реперного

электрода использовался обычный Ag/AgCl-электрод (Metrohm, 3 М KCl). В рабочем режиме к реперному электроду прикладывалось постоянное поляризующее напряжение для установления рабочей точки сенсора ЭАДП, а к системе прикладывалось переменное напряжение 20 мВ для измерения емкости сенсора. Измерения проводились в темной фарадеевской клетке при комнатной температуре.

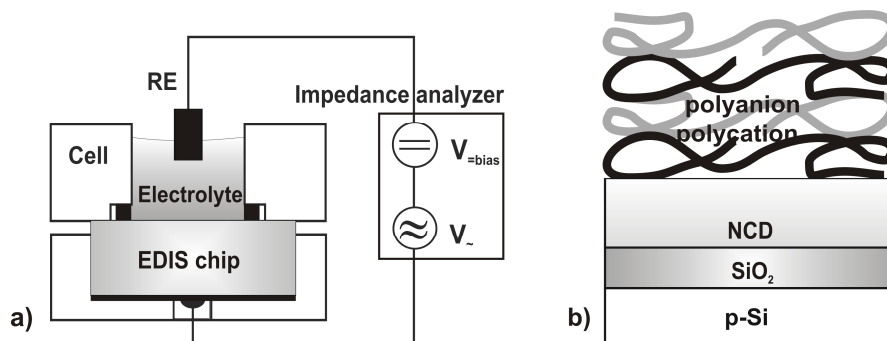


Рис.2. (а) Измерительная установка; (б) схематическое сечение структуры ЭАДП, функционирующей с многослойным ПЭ. РЕ – реперный электрод.

Сенсоры ЭАДП были характеризованы методами “емкость–напряжение” (Е–Н) и “постоянная емкость” (ПЕ) [22] с применением импедансного анализатора (Zahner Elektrik) после приведения их в действие с одним или многими слоями заряженных макромолекул. При использовании метода ПЕ емкость сенсора ЭАДП поддерживалась постоянной при помощи цепи управляющей обратной связи и изменение напряжения из-за адсорбции или связывания заряженных макромолекул регистрировалось как сигнал сенсора. Для сравнения измерялись также кривые Е–Н и ПЕ структур ЭАДП без слоя ПЭ.

3. Результаты и обсуждение

На рис.3 показаны типичные кривые Е–Н для сенсора ЭАДП после изготовления и после адсорбции каждого слоя ПЭ, измеренные на частоте 1 кГц. Видно, что адсорбция дополнительного слоя ПЭ сдвигает кривую Е–Н начальной структуры ЭАДП как вдоль оси емкости, так и вдоль оси напряжения. Небольшие изменения (5–10%) максимальной емкости (C_{max}) на кривой Е–Н в области накопления обусловлены дополнительным последовательным импедансом молекулярного слоя [22]. Наиболее интересная для сенсорных применений часть кривой Е–Н соответствует области обеднения, где наблюдаются сдвиги переменного потенциала (4–24 мВ) вдоль оси напряжения после адсорбции каждого слоя ПГА и ПСН на поверхность НКА. Это показывает, что молекулярный слой может также индуцировать изменение межповерхностного потенциала (который последователен с приложенным запирающим напряжением на используемом элементе), что приводит к переменному изменению зонного напряжения на структуре ЭАДП. Эти сдвиги ясно различимы на увеличенном графике области обеднения (~60% от C_{max}). Направление сдвига зависит от знака заряда последнего полиэлектролитного

слоя. Адсорбция отрицательно заряженного ПСН сдвигает кривую Е–Н в направлении, в котором имел бы место сдвиг при сообщении поверхности НКА дополнительного отрицательного заряда. И наоборот, направление изменения потенциала после адсорбции положительно заряженного ПАГ соответствует запирающей поверхности элемента НКА с большим положительным зарядом. Такие же изменения плоскостного напряжения наблюдались после адсорбции ПАГ и ПСН на структуры p -Si-SiO₂ или p -Si-SiO₂-Ta₂O₅ [13-15].

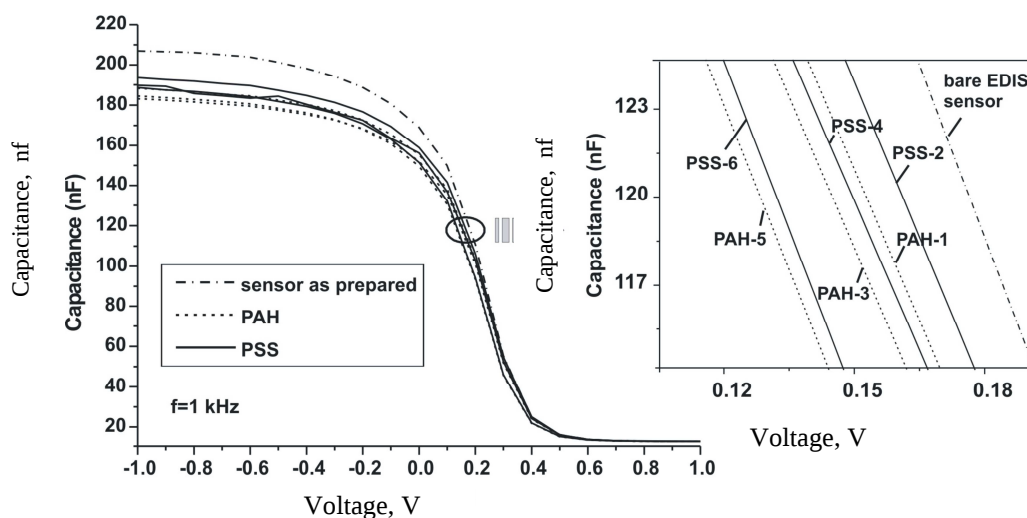


Рис.3. Типичные кривые Е–Н для сенсора ЭАДП после изготовления и после адсорбции, соответственно, положительно заряженного слоя ПАГ и отрицательно заряженного слоя ПСН. Сдвиг потенциала отчетливо виден (справа) на увеличенном графике области обеднения.

Для получения картины влияния числа слоев ПЭ на характеристики работающей структуры ЭАДП проводилось динамическое измерение ПЕ в процессе адсорбции 13 слоев ПЭ. Рис.4 показывает изменения напряжения как функцию числа слоев ПЭ, полученную из кривой ПЕ. Для сенсоров ЭАДП с числом адсорбированных слоев до 6-7 не наблюдалось сколько-нибудь четкого убывания сдвига напряжения с числом нанесенных слоев, что согласуется с ранее опубликованными результатами для структур ЭДП на p -Si-SiO₂ и p -Si-SiO₂-Ta₂O₅ подложках без пленок НКА [13-15]. Однако после адсорбции семи слоев амплитуда сдвига напряжения имеет тенденцию к убыванию с ростом числа слоев ПЭ. К примеру, сдвиг напряжения убывает от 12–15 мВ в структуре ЭАДП с 5–7 слоями ПЭ до 2–3 мВ в структуре с 10–13 слоями. Подобный эффект наблюдался в тонкопленочных кремниевых резисторах, работающих с многослойными ПЭ [16,17].

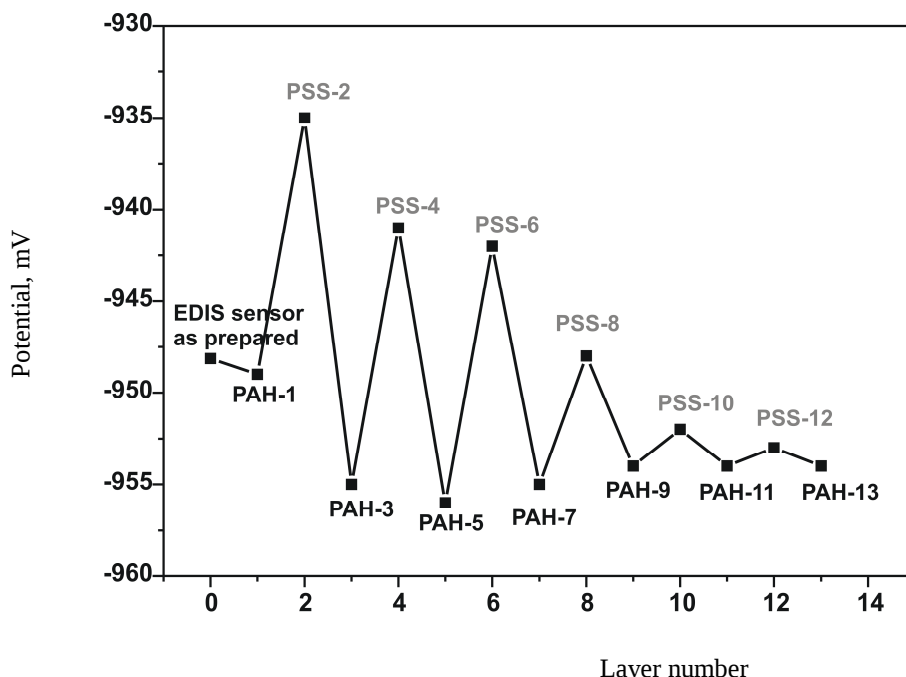


Рис.4. Сдвиги напряжения, полученные из кривых ПЕ, в зависимости от числа слоев ПЭ. Наибольшее число слоев ПЭ было 13.

Несмотря на интенсивные экспериментальные и теоретические исследования адсорбции ПЭ на поверхностях раздела между твердым телом и жидкостью, подробная картина межповерхностного поведения полимеров далеко не полна. Из экспериментов, представленных в настоящей работе, а также из ранее опубликованных работ по структуре Si-SiO₂ [13-17], очевидно, что наиболее важными параметрами, определяющими характеристики полевых сенсоров, работающих с заряженными макромолекулами, являются знак и величина заряда внешнего слоя, число адсорбированных слоев ПЭ и экранирование внутри смежных слоев заряженных макромолекул. Тем не менее, подробности точного механизма генерации сигнала пока не известны.

В последних работах [13-15] нами были предложены два основных возможных механизма, которые могут быть ответственны за экспериментально наблюдаемые эффекты в полевых устройствах, функционирующих с заряженными макромолекулами: 1) изменение плоскостного напряжения в емкостной полевой структуре, индуцированное электростатически собственным зарядом макромолекул; 2) эффекты заряда или потенциала, обусловленные перераспределением концентрации ионов (включая концентрацию протонов) в межмолекулярном пространстве либо внутри многослойного ПЭ. Другой механизм, предложенный в [16,17], основан на уменьшении концентрации подвижных ионов, а значит, и длины экранирования внутри многослойного ПЭ из-за его адсорбции. Все эти механизмы в той или иной степени дают вклад в генерацию сигнала.

4. Заключение

Полученные результаты показывают пригодность структур ЭАДП для безметочного электрического детектирования адсорбции и связывания заряженных макромолекул. Однако, эксперименты с функционированием структур ЭАДП не дают возможности четко различить вклады от каждого из вышеперечисленных механизмов. Поэтому последующие эксперименты должны быть направлены на выяснение основного механизма генерации сигнала. Кроме того, уменьшение подвижности заряженных биомолекул (типа ДНК и протеинов) на пленках НКА для расширения возможностей биосенсоров станет предметом будущих исследований.

Работа частично поддержана Министерством инноваций, науки, исследований и технологии земли Северный Рейн-Вестфалия (Германия).

ЛИТЕРАТУРА

1. R.J.Hamers, J.E.Butler, T.Lasseter, B.M.Nichols, J.N.Russell Jr., K.-Y. Tse, W.Yang. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 661 (2005).
2. P.Christiaens, V.Vermeeren, S.Wenmackers, M.Daenen, K.Haenen, M.Nesladek, M.van de Ven, M.Ameloot, M.Michiels, P.Wagner. *Biosens. Bioelectron.*, **22**, 170 (2006).
3. J.Rubio-Retama, J.Hernando, B.Lopez-Ruiz, A.Hdrtl, D.Steinmuller, M.Stutzmann, E.Lopez-Cabarcos, J.A.Garrido. *Langmuir*, **22**, 5837 (2006).
4. K.S.Song, G.J.Zhang, Y.Nakamura, K.Furukawa, T.Hiraki, J.H.Yang, T.Funatsu, I.Ohdomari, H.Kawarada. *Phys. Rev. E*, **74**, 041919 (2006).
5. J.-H.Yang, K.-S.Song, S.Kuga, H.Kawarada. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L1114 (2006).
6. K.-S.Song, M.Degawa, Y.Nakamura, H.Kanazawa, H.Umezawa, H.Kawarada. *Jpn. J. App. Phys.*, **43**, L814 (2004).
7. B.Rezek, H.Watanabe, D.Shin, T.Yamamoto, C.E.Nebel. *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 673 (2006).
8. J.A.Garrido, A.Hartl, S.Kuch, M.Stutzman, O.A.Williams, R.B.Jackmann. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 073504-1 (2005).
9. H.Kawarada, Y.Araki, T.Sakai, T.Ogawa, H.Umezawa. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **185**, 79 (2001).
10. K.-S.Song, T.Sakai, H.Kanazawa, Y.Araki, H.Umezawa, M.Tachiki, H.Kawarada. *Biosens. Bioelectron.*, **19**, 137 (2003).
11. P.Christiaens, M.H.Abouzar, A.Poghossian, T.Wagner, N.Bijnens, W. De Ceuninck, O.A.Williams, M.Daenen, K.Haenen, M.J.Schoning, P.Wagner. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **204**, 2925 (2007).
12. P.Christiaens, M.H.Abouzar, A.Poghossian, T.Wagner, N.Bijnens, O.A.Williams, M.Daenen, K.Haenen, M.J.Schoning, P.Wagner. *Proc. 14th Int. Conf. on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, Lyon (France), 10-14 June 2007, pp.1891-1894.
13. A.Poghossian, M.H.Abouzar, M.Sakkari, T.Kassab, Y.Han, S.Ingebrandt, A.Offenhausser, M.J.Schoning. *Sens. Actuators B*, **118**, 163 (2006).
14. A.Poghossian, M.H.Abouzar, F.Amberger, D.Mayer, Y.Han, S.Ingebrandt, A.Offenhausser, M.J.Schoning. *Biosens. Bioelectron.*, **22**, 2100 (2007).
15. A.Poghossian, S.Ingebrandt, M.H.Abouzar, M.J.Schoning. *Appl. Phys., A*, **87**, 517 (2007).
16. P.A.Neff, A.Naji, C.Ecker, B.Nickel, R.Klitzing, A.R.Bausch. *Macromolecules*, **39**, 463 (2006).
17. P.A.Neff, B.K.Wunderlich, S.Q.Lud, A.R.Bausch. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **14**, 3417 (2006).
18. G.Decher, M.Eckle, J.Schmitt, B.Struth. *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.*, **3**, 32 (1998).
19. M.Schonhoff. *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.*, **8**, 86 (2003).
20. O.A.Williams, M.Nesladek. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **203**, 3375 (2006).
21. M.Daenen, O.A.Williams, J.D'Haen, K.Haenen, M.Nesladek. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **203**, 3005 (2006).
22. A.Poghossian, D.-T.Mai, Yu.Mourzina, M.J.Schoning. *Sens. Actuators, B*, **103**, 423 (2004).

SENSING CHARGED MACROMOLECULES WITH NANOCRYSTALLINE DIAMOND – BASED FIELD – EFFECT CAPACITIVE SENSORS

A. POGHOSSIAN, M.H. ABOUZAR, P. CHRISTIAENS, O.A. WILLIAMS,
K. HAENEN, P. WAGNER, M.J. SCHLIJNING

The possibility of a label-free electrical detection of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte (PE) multilayers using a field-effect capacitive electrolyte-diamond-insulator-semiconductor (EDIS) structure is investigated. Positively charged synthetic polyelectrolyte PAH (Poly (allylamine hydrochloride)) and negatively charged PSS (Poly (sodium 4-styrene sulfonate)) have been used as a model system. Nanocrystalline diamond films were grown on p-Si-SiO₂ substrates by a microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition from a mixture of methane and hydrogen. The EDIS sensors functionalized with charged macromolecules have been characterized by means of capacitance-voltage and constant-capacitance methods. Alternating shifts in the capacitance-voltage and constant-capacitance curves have been observed after the adsorption of each polyanion and polycation layer, respectively. The effect of the number of the adsorbed PE layers and polarity of the outermost layer on the sensor response is discussed.