

Исследование влияния модификации поверхности микрорезонаторов на их частотные свойства

В.Д.Вернер, Г.Н.Гайдуков, П.С.Пагин

Московский государственный институт электронной техники
(технический университет)

Рассмотрено влияние гетерослоя на упругие постоянные и поверхностное натяжение в наноэлектромеханических системах. Проведено количественное сравнение этих эффектов на примере резонатора из кремния. Показано, что представленные результаты лежат в диапазоне возможного экспериментального наблюдения.

Микрокантилеверные резонаторы находят все более широкое применение практически во всех областях техники и в первую очередь в микроэлектронике [1]. Одним из важных применений резонаторов является возможность их использования в качестве высокоточных сенсоров [2], пригодных, как показывают прогнозы, в недалеком будущем для детектирования отдельных молекул [3]. Основной принцип, на котором построено применение таких сенсоров, – это сдвиг резонансной частоты вследствие изменения состояния поверхности [4]. Это может быть вызвано не только добавлением слоя или отдельных частиц вещества, но и изменением физических свойств резонатора из-за изменения состояния поверхности [5, 6].

На протяжении двух последних десятилетий делались попытки описать систему, состоящую из резонатора с нанесенным на него слоем вещества, на разных уровнях рассмотрения вплоть до учета поведения отдельных атомов [7]. Однако на всех уровнях можно выделить два основных эффекта: 1) изменение жесткости самой микрокантилеверной системы; 2) изменение поверхностного напряжения.

Общепринято второй эффект описывать как изменение жесткости системы вследствие неравномерного нанесения молекул на поверхность резонатора [7, 8], а первый – вследствие различия свойств упругости резонаторной балки и нанесенного слоя [9].

Предлагалось рассматривать поверхностное напряжение как внешнюю осевую силу, приложенную к резонатору, однако позже такой подход был признан несостоятельным [10]. В работе [5] рассматривают поверхностное напряжение как следствие напряжений верхнего и нижнего слоя.

В настоящей работе показана возможность использования изменения свойств упругости и неравномерного распределения нанесенного слоя по поверхности, а также влияние отдельного слоя на поверхностное напряжение микрорезонатора, в качестве сенсора на основе микрорезонатора.

Сдвиг частоты, обусловленный упругими свойствами нанесенного слоя. Схематичное изображение резонатора с нанесенным слоем показано на рис.1, где L – длина;

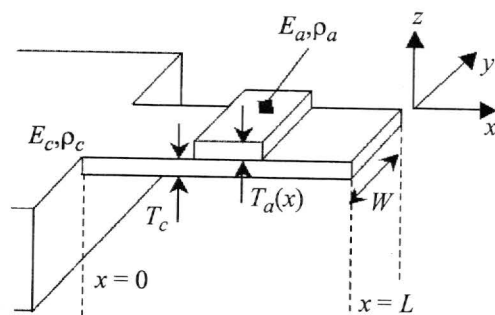


Рис.1. Схематичное изображение кантилевера, с нанесенным слоем

W – ширина; T_c – толщина балки, закрепленной на одном конце, поперечное отклонение $u(x,t)$ происходит вдоль оси z , начало оси x – в точке закрепления балки; $T_a(x)$ – толщина нанесенного слоя; E_a и E_c – модули Юнга слоя и кантилевера соответственно; ρ_a и ρ_c – их плотности.

В предположении, что нанесенный слой равномерно распределен по ширине балки, уравнение движения балки без учета вращательных и продольных мод можно записать [6]:

$$W(\rho_c T_c + \rho_a T_a(x)) \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(D(x) \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \right) = 0, \quad (1)$$

где $D(x)$ – жесткость резонатора на изгиб, которая определяется следующим выражением [9]:

$$D(x) = \frac{D_0}{1 + (E_a / E_c)(T_a(x) / T_c)} \{ 1 + (E_a / E_c)^2 (T_a(x) / T_c)^4 + 2(E_a / E_c)(T_a(x) / T_c)[2 + 3T_a(x) / T_c + 2(T_a(x) / T_c)^2] \}.$$

Жесткость резонатора равна: $D_0 = (1/12)E_c W T_c^3$. Уравнение (1) не решается аналитически в общем случае, поэтому для анализа решений применяется метод баланса работы и энергии [6]. Пусть колебания системы с нанесенным слоем несильно отличаются от собственных колебаний: $u(x,t) = A \psi_n(x) \cos(\omega_n t + \phi)$, где $\psi_n(x)$ – функция, описывающая решение для n -й собственной моды свободного резонатора; ω_n – n -я собственная мода рассматриваемого резонатора; A и ϕ – произвольные значения фазы и амплитуды. Среднее значение для работы производимой резонатором во время изгиба и кинетическая энергия за один цикл колебаний задаются соотношениями [6]:

$$\langle W_S \rangle = \frac{A^2}{4} \int_0^L D(x) (\psi_n''(x))^2 dx; \quad (2a)$$

$$\langle W_k \rangle = \frac{W A^2}{4} \omega_n^2 \int_0^L (\rho_c T_c + \rho_a T_a(x)) \psi_n^2(x) dx. \quad (2б)$$

Приравняв уравнение (2a) и (2б), получим выражение для резонансной частоты:

$$\omega_n = \frac{(1/L^3) \int_0^L D(x) \psi_n''(x) dx}{m_c \int_0^L (1 + (\rho_a / \rho_c)[T_a(x) / T_c]) \psi_n^2(x) dx}, \quad (3)$$

где изгиб выражен как $\phi_n(x) = L^2 \psi_n''(x)$, а форма собственных мод задается выражением

$$\psi_n(x) = \sin(\beta_n x / L) - \sinh(\beta_n x / L) + \frac{\sin \beta_n + \sinh \beta_n}{\cos \beta_n + \cosh \beta_n} [\cosh(\beta_n x / L) - \cos(\beta_n x / L)],$$

где собственные значения β_n удовлетворяют выражению

$$1 + \cos \beta_n \cosh \beta_n = 0.$$

Если рассматривать однородный резонатор без какой-либо пленки, тогда из (3) можно получить хорошо известное выражение для первой моды:

$$\omega_{n1} = \beta_1^2 \frac{T_c}{2L^2} \sqrt{\left(\frac{E}{3\rho_c}\right)}.$$

Здесь $\beta_1 = 1,8751$.

Сравним выражение (3) с выражением для частоты многослойного резонатора, колеблющегося вдоль оси z [9]:

$$\omega_n' = \frac{\beta_n^2}{L^2} \left(\frac{\int E(z - z_0)^2 dz}{\sum_{i=1}^N (T_i \rho_i)} \right)^{1/2}.$$

Здесь z_0 – координата нейтральной оси для двухслойного резонатора:

$$z_0 = \frac{E_c T_c^2 + E_a (T_c + T_a)^2 - E_a T_c^2}{2(E_c T_c + E_a T_a)}$$

и $E = E_c$, если $0 < z < T_c$, $E = E_a$, если $T_c < z < T_a + T_c$. Результаты для резонатора из кремния ($L = 5$ мкм, $W = 0,1$ мкм) с пленкой из германия представлены в таблице.

Очевидно, что формула (3) работает только тогда, когда толщина пленки на порядок меньше толщины резонатора.

Для равномерного распределения пленки по поверхности резонатора уравнение (3) приводит к относительному сдвигу частоты ω_{0n} моды в виде

$$\frac{\omega_n - \omega_{0n}}{\omega_{0n}} \cong \alpha_1 \left(\frac{T_a}{T_c}\right) + \alpha_2 \left(\frac{T_a}{T_c}\right)^2. \quad (4)$$

$$\text{Здесь } \alpha_1 = \frac{1}{2} \left(3 \frac{E_a}{E_c} - \frac{\rho_a}{\rho_c} \right); \quad \alpha_2 = \frac{3}{8} \left[\left(\frac{\rho_a}{\rho_c} \right)^2 + 2 \frac{E_a}{E_c} \left(4 - \frac{\rho_a}{\rho_c} \right) - 7 \left(\frac{E_a}{E_c} \right)^2 \right].$$

Значения точного решения и приближенного

T_a/T_c	ω_n , МГц	ω_n' , МГц
0,01	3,03439	3,08015
0,1	3,03437	3,08013
0,5	3,59724	2,61857

В случае, когда толщина нанесенного слоя много меньше толщины самого резонатора, относительный сдвиг частоты определяется константой α_1 . Сдвиг является результатом проявления двух эффектов, противоположных по характеру действия на резонансную частоту, а именно эффектов добавленной массы (второй член в (4)) и изменения жесткости системы (первый член в (4)), при этом величина относительного сдвига пропорциональна T_a/T_c . С уменьшением размеров резонатора толщина пленки сравнивается с толщиной кантилевера, что приводит к квадратичной зависимости сдвига частоты от относительной толщины.

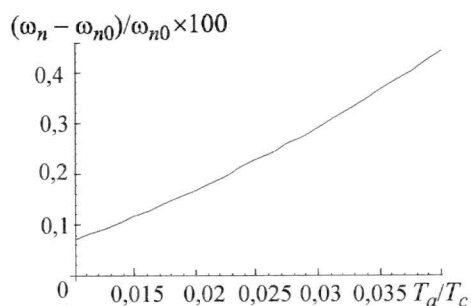


Рис.2. Зависимость сдвига резонансной частоты от толщины слоя из германия, нанесенного равномерно

На рис.2 показан сдвиг частот в зависимости от относительной толщины, вычисленный из уравнения (4) для резонатора из кремния и нанесенного слоя из германия. Видно, что эффект измененной жесткости преобладает над эффектом добавленной массы тем больше, чем меньше толщина пленки (если бы преобладал эффект добавленной массы, то смещение было бы отрицательным).

Сдвиг частоты, обусловленный поверхностным напряжением. Под термином «поверхностное напряжение» подразумеваются напряжения в приповерхностном слое резонатора, которые

включают в себя чистое поверхностное напряжение (например, свободной поверхности), напряжение между поверхностями, а также напряжение внутри очень тонкого слоя нанесенного материала.

Следуя [5], рассмотрим разницу поверхностных напряжений $\Delta\tau = \tau_u - \tau_l$, где индексы u и l относятся к напряжению на верхней и нижней поверхности соответственно (рис.3). Для простоты тензор поверхностного напряжения будем считать диагональным в соответствии с изотропными свойствами материала. В этом случае в первом приближении для напряжения можно записать

$$\tau_u = a_u + b_u \varepsilon_u, \quad \tau_l = a_l + b_l \varepsilon_l,$$

где a_u, a_l – часть поверхностного напряжения, не зависящая от деформации; b_u, b_l – константы, связанные с поверхностным напряжением; $\varepsilon_u, \varepsilon_l$ – поверхностная деформация, измеренная от состояния до нанесения слоя. Разность напряжений выражается как:

$$\Delta\tau = \Delta\tau^0 + \Delta\tau^1,$$

где $\Delta\tau^0 = a_u - a_l$ и $\Delta\tau^1 = b_u \varepsilon_u + b_l \varepsilon_l$.

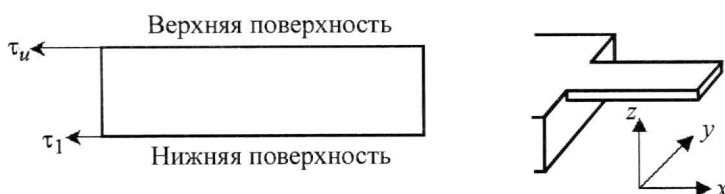


Рис.3. Схематическое изображение незакрепленной части кантилевера

Таким образом, влияние поверхностного напряжения на резонансную частоту можно описать через величины $\Delta\tau^1$ и $\Delta\tau^0$.

Если учитывать только влияние $\Delta\tau^0$, то результирующий момент сил M , действующий на любую плоскость поперечного сечения резонатора, будет равен:

$$M(x,t) = -E_c I \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} + \frac{T_c}{2} \Delta\tau^0, \quad (5)$$

где $I = T_c^3/12$ – момент инерции. Заметим, что $\Delta\tau^0$ порождает постоянный сгибающий момент. Уравнение движения для кантилевера примет вид:

$$E_c I \partial^4 u(x,t) / \partial x^4 + \rho_c A \partial^2 u(x,t) / \partial t^2 = 0.$$

Здесь $\rho_c A$ – масса на единицу длины, где $A = WT_c$. Так как величина $\Delta\tau^0$ не входит в коэффициенты уравнения движения, то поверхностное напряжение, не зависящее от деформации, не влияет на резонансные частоты резонаторной балки.

Рассмотрим вторую составляющую поверхностного напряжения $\Delta\tau^1$, зависящую от деформации. Изгибающий момент в этом случае примет вид:

$$M(x,t) = - \left[1 + \frac{3}{E_c T_c} (b_l + b_u) \right] E_c I \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} + \frac{T_c}{2} \Delta\tau^0. \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что изгибающий момент представляется аналогично (5), если ввести эффективный модуль Юнга:

$$E^* I = \left[1 + 3 \frac{b_l + b_u}{E_c T_c} \right] E_c I.$$

Изменение резонансной частоты, вызванное изменением поверхностного напряжения, можно записать как:

$$\frac{\omega_n^2 - \omega_{n0}^2}{\omega_{n0}^2} = \frac{E^* - E_c}{E_c} = 3 \frac{b_l + b_u}{E_c T_c} \approx 2 \frac{\Delta\omega}{\omega_{n0}}. \quad (7)$$

Заметим, что эффект, вызванный поверхностным напряжением, зависит от размера T_c структуры, а также, что знак величины $\Delta\omega$ может быть положительным или отрицательным в зависимости от знака $(b_l + b_u)$.

Используя для величин b_l, b_u значения, приведенные в [5] для пленки из германия на кремнии, представим графически выражение (7) на рис.4. Из графика на рис.4 следует, что влияние поверхностного напряжения на резонансную частоту уменьшается по мере уменьшения толщины нанесенной пленки.

Сдвиг частоты, обусловленный нанесенным атомным кластером. Предположим, что слой нанесенных молекул шириной Δx находится в точке x_0 (см. рис.1). На рис.5 показана зависимость относительного сдвига первой резонансной моды от толщины атомного кластера из германия и кантилевера из кремния для случая $\Delta x/L = 0,1$ и $x_0 = 0,45L$. Вычисления проводились с помощью формулы (3). Из рисунка видно, что сдвиг резонансной частоты, так же как и в случае с полным покрытием, имеет нелинейную зависимость.

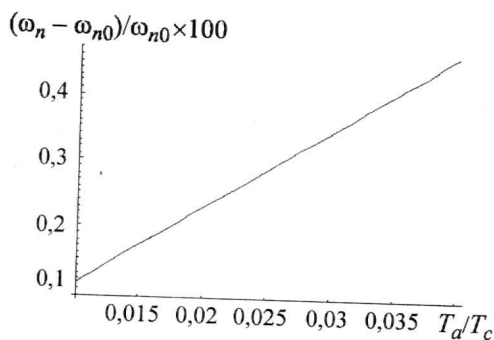


Рис.4. Относительное изменение резонансной частоты в результате влияния поверхностного напряжения для нанесенного слоя из германия

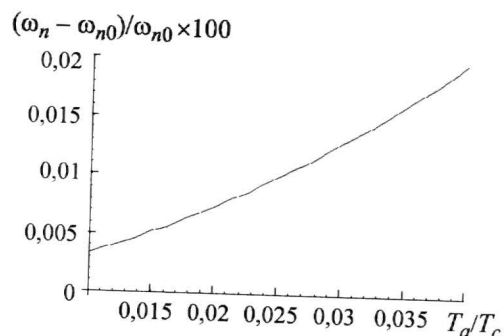


Рис.5. Относительный сдвиг собственной частоты в зависимости от отношения толщины кантилевера и нанесенного слоя при расположении слоя длиной 10% от его длины в центре кантилевера

Из формулы (3) можно получить выражения, описывающие сдвиг частоты в зависимости от расположения кластера относительно резонатора:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_{0n}} \cong \left(1 + f\left(\frac{L-x_0}{x_0}\right) \frac{m_a}{m_c} \right)^{-1/2} \quad \text{для } x_0 \cong L,$$

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_{0n}} \cong \left(1 + f\left(\frac{x_0}{L}\right) \frac{D-D_0}{D} \frac{\Delta x}{L} \right)^{1/2} \quad \text{для } x_0 \cong 0.$$

Вспомогательная для расчетов функция $f(z)$, рассчитанная в [7], равна: $f(z) = 4,000 - 11,012 z$.

Обобщая приведенные выше результаты, представим выражение для сдвига частоты с учетом всех рассмотренных эффектов:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_{n0}} \cong \alpha_1 \left(\frac{T_a}{T_c} \right) + \alpha_2 \left(\frac{T_a}{T_c} \right)^2 + \frac{3 b_l + b_u}{2 E_c T_c} + \left(1 + f\left(\frac{L-x_0}{x_0}\right) \frac{\rho_a \Delta x}{\rho_c L} \left(\frac{T_a}{T_c} \right) \right)^{-1/2} \quad (8)$$

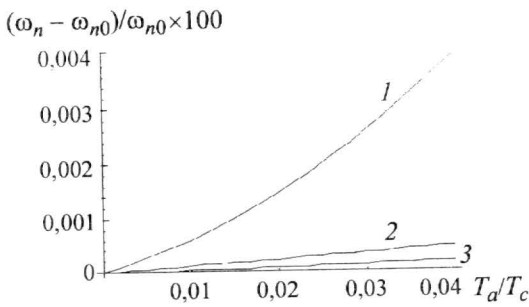


Рис.6. Зависимость отдельных вкладов в сдвиг резонансной частоты от толщины нанесенного слоя: 1 — влияние жесткости нанесенного слоя; 2 — влияние поверхностного напряжения; 3 — кластер, локализованный в центре резонатора

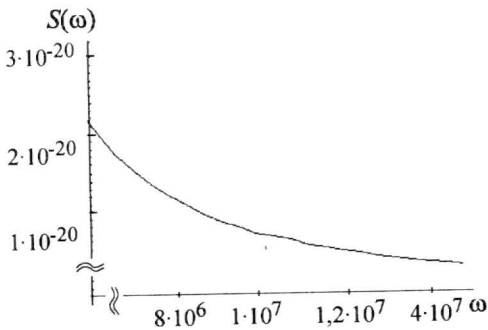


Рис.7. Спектральная плотность флуктуаций циклической частоты $S(\omega)$, обусловленная зависимостью скорости звука c_s и длины резонатора L от температуры

На рис.6 показана зависимость каждого члена выражения (8) от относительной толщины нанесенной пленки и кластера, расположенного в центре кантилевера. Естественно возникает вопрос о границах возможного экспериментального наблюдения сдвига частот, получаемых из выражения (8). Физическая причина этого — шумы, ограничивающие чувствительность экспериментальной схемы регистрации частоты [11]. В качестве примера рассмотрим влияние тепловых флуктуаций на скорость распространения звука c_s и шум в зависимости от линейных размеров кантилевера. Для спектральной плотности флуктуаций циклической частоты $S(\omega)$ имеем [11]:

$$S(\omega) = \left(-\frac{c_s^2 k_n^2}{\omega_n^2} \alpha_T + \frac{2}{c_s} \frac{\partial c_s}{\partial T} \right)^2 \frac{k_B T^2 / \pi g}{1 + \omega^2 \tau_T^2},$$

где α_T — линейный коэффициент теплового расширения; τ_T — характерное время теплопроводности; T — температура балки; g — теплопроводность; k_B — постоянная Больцмана; k_n — собственные векторы колебаний балки.

График зависимости спектральной плотности от частоты для балки из кремния при колебаниях на частотах, близких к основной моде, и при температуре 300 К представлен на рис.7.

Для $\omega = 9 \cdot 10^6$ рад/с имеем $\Delta\omega/\omega \approx 10^{-17}$ рад/с, в то время как в рассматриваемом интервале $T_d/T_c > 10^{-2}$, $\Delta\omega/\omega > 10^{-6}$, что заведомо превышает ограничения чувствительности по шуму. Однако следует учесть, что относительная погрешность современных методов измерения частоты составляет 10^{-14} .

Таким образом, результаты данной работы позволяют рассматривать микрорезонаторы как перспективные сенсоры для исследования свойств нанесенных поверхностей.

Литература

1. *Parsons G.N., Porod W., Tour J.M., Jame D.K.* Handbook of Nanoscience engineering and Technology / Ed. by W.A. Goddard. – CRC, 2003.
2. *Lavrik N.V., Sepaniak M.J., Datskos P.G.* Cantilever transducers as a Platform for Chemical and Biological Sensing // Rev. Sci. Instrum. – 2004. – Vol. 75. – P. 2229–2253.
3. Weighing of biomolecules, single cells and single nanoparticles in fluid / *T.P. Burg, M.Godin, S.M. Knudsen et al.* // Nature. – April 26. – 2007. – Vol. 446, Issue 7139. – P. 1066–1069.
4. *Терпи Д.В., Сударев А.В.* Влияние параметров системы и адсорбированных молекул на колебания в наноэлектромеханической системе // Материалы XXXVII междунар. науч. студенческой конф. «Студент и научно-технический прогресс». – Новосибирск: Новосибирский гос. ун-т., 1999. – С. 56.
5. *Lu P., Lee H.P., Lu C., O'Shea S.J.* Surface stress effects on the resonance properties of cantilever sensors // Phys. Rev. B 72. – 2005. – P. 085405–1085405-5.
6. *Tamayo J., Ramos D., Mertens J., Calleja M.* Effect of the adsorbate stiffness on the resonance response of microcantilever sensors // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. – P. 224104-1. – 224104-3.
7. *Segall Sohrab Ismail-Beigi T. D.E., Arias A.* Elasticity of nanometer-sized objects // Phys. Rev. B 65. – 2002. – P. 214109–1214109-10.
8. Origin of the response of nanomechanical resonators to bacteria adsorption / *D.Ramos, J.Tamayo, J.Mertens et al.* // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – P. 106105–1106105-3.
9. *Sandberg R., Svendsen W., Molhave K., Boisen A.* Temperature and pressure dependence of resonance in multi-layer microcantilevers // J. Micromech. Microeng. – 2005. – Vol. 15. – P. 1454–1458.
10. Thermal effects on coated resonant microcantilevers / *F. Shen, P. Lu, K. H. Lee et. al.* // Sens. Actuators. – 2001. – Vol. A 95. – P. 17–23.
11. *Cleland A.N., Roukes M.L.* Noise processes in nanomechanical resonators // J. Appl. Phys. – 2002. – 92. – 2758–2769.

Статья поступила
после доработки
3 марта 2008 г.

Вернер Виталий Дмитриевич – доктор физико-математических наук, профессор, председатель научно-технического совета НПК «Технологический центр» МИЭТ. *Область научных интересов:* разработка и создание микро- и наноэлектромеханических систем.

Гайдуков Геннадий Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики МИЭТ. *Область научных интересов:* физические основы разработки микро- и наноэлектромеханических систем.

Пагин Павел Сергеевич – аспирант кафедры общей физики МИЭТ. *Область научных интересов:* исследование физических эффектов на поверхности микро- и наноэлектромеханических систем.