

# ¿Nuevo estándar de oro en la sensibilidad de las escalas de pesado?

Luis Felipe Desdín García

Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN)  
Calle 30 nº 502 entre 5ta y 7ma, Miramar, Playa. La Habana, Cuba  
desdin@ceaden.edu.cu

## Resumen

En el presente trabajo se resumen los rasgos generales de la tendencia del uso de nanoresonadores mecánicos basados en nanotubos de carbono en calidad de sensores de masa atómicos. Se analizan las ventajas y obstáculos que se presentan en el camino hacia su aplicación en la espectrometría de masa, y finalmente se consideran sus posibles impactos en diferentes campos de la investigación y la tecnología.

*Palabras clave: nanotubos de carbón, sensores, espectrometría de masa, usos, utilización de tecnología*

## New gold standard in the sensitivity of weight scale?

### Abstract

This paper summarizes the general features of the trend of using mechanical nanoresonators based on carbon nanotubes for mass spectrometry. It discusses the advantages and obstacles that stand in the way towards its application in mass spectrometry and finally, possible impacts in different fields of research and technology were considered.

*Key words: carbon nanotubes, sensors, mass spectrometry, uses, technology utilization*

### Introducción

Por más de un siglo la espectrometría de masa (EM) ha jugado un rol crucial en una gran variedad de disciplinas científicas [1]. Con una modesta génesis [2] a finales del siglo XIX como herramienta en la detección de rayos catódicos ha asumido en la actualidad un papel relevante en la identificación de proteínas en muestras biológicas, con el propósito de revelar sus funciones y detectar biomarcadores de enfermedades específicas. Se ha convertido en una parte integral de la proteómica y de los procesos de desarrollo de fármacos. Además, campos como la física, la química, las ciencias farmacéuticas, la cosmoquímica, las ciencias nucleares, la ciencia de los materiales, la arqueología, la industria del petróleo, las ciencias forenses y las ciencias medioambientales se han beneficiado de esta técnica altamente sensible y específica [3,4].

Los avances logrados en la última década en el campo de los sistemas nanoelectromecánicos (NEMS) [5], dispositivos que integran la funcionalidad eléctrica y mecánica en la nanoescala, presagian una radical revolución en la EM. La aplicación de los NEMS para censar masas se potenció con el descubrimiento de la nueva forma alotrópica del carbono conocida como nanotu-

bos de carbono (CNT) [6]. Estas nanoestructuras son de pequeña masa, con rígidos enlaces  $sp^2$  que resultan en un módulo de Young cercano al del diamante en el intervalo de Tpa y con interacciones del Van der Waals entre las capas gráficas relativamente débiles que actúan como lubricante [7]. Por lo que son excelentes candidatos a osciladores electromecánicos que pueden operar en la región de los GHz [8]. Por otra parte, los CNT pueden actuar como transistores proporcionando una lectura de su movimiento [9]. Su naturaleza química inerte previene de los problemas asociados a la rugosidad y los defectos, lo que en los NEMS elaborados de forma litográfica conduce invariablemente a una alta disipación mecánica.

Los resonadores mecánicos son ampliamente usados como balanzas inerciales para detectar pequeñas masas adsorbidas a través del corrimiento de la frecuencia de oscilación. Los avances en la litografía y en la síntesis de materiales han permitido la fabricación de resonadores mecánicos [10-14] que han sido operados como sensores de masa [15-20].

En el presente trabajo se analiza la aplicación de CNT en el desarrollo de nanoresonadores y su potencial impacto en el desarrollo de la EM.

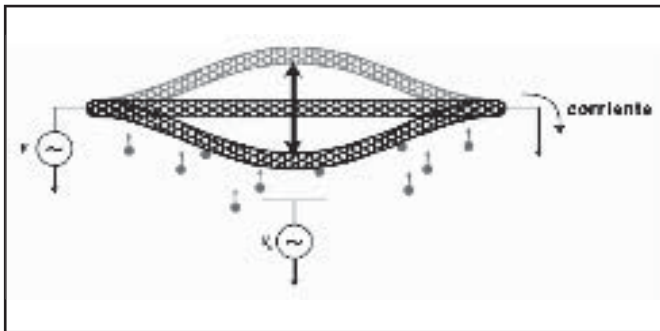
### Nanobalanzas inerciales sobre la base de nanotubos de carbono

La relación de aspecto de los CNT y su modulo de Young hacen que estos sean las “cuerdas” o “barras” ideales para ser empleadas en nanobalanzas inerciales [21]. Los CNT son láminas de grafeno que han sido enrolladas para formar un tubo. El tipo de CNT depende de cómo la lámina de grafeno fue enrollada. Ello se puede especificar por el vector quiral  $C = na_1 + ma_2$ , donde  $n$  y  $m$  son enteros, mientras que  $a_1, a_2$  son los vectores de la celda unitaria de la red bidimensional. Los CNT en que  $|n - m| = 3i$  son metálicos, mientras los  $|n - m| = 3i \pm 1$  son semiconductores ( $i$  es un entero) [22]. De manera que un CNT puede actuar simultáneamente como la barra del resonador y el sensor que registra su movimiento.

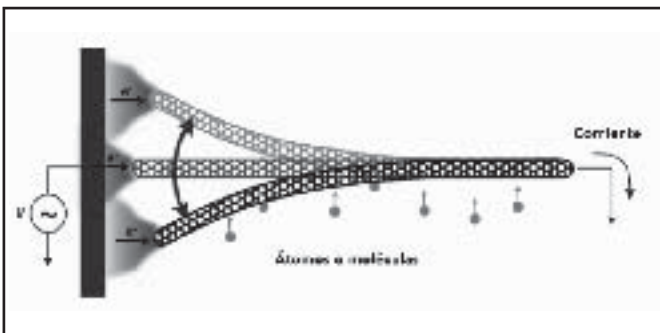
La ecuación que describe la vibración de un CNT es del tipo hiperbólico ( $U_{tt} = a^2 U_{xx}$ ) con las condiciones de frontera que determina la circunstancia de cómo están fijados sus extremos [23]. En dependencia de estas condiciones básicamente existen dos aproximaciones para el desarrollo de una nanobalanza inercial. La primera adoptada [24] por los grupos de A. Bachtold en el Instituto Catalán de Nanotecnología (CIN2) y de M. Bockrath en el Instituto Tecnológico de California (Caltech) se ilustra en la Figura 1. La idea del otro enfoque [25], aplicado por A. Zettl en el Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) se presenta en la Figura 2.

En el primer enfoque se emplea la corriente que fluye por el CNT fijado en sus extremos. Aplicando un

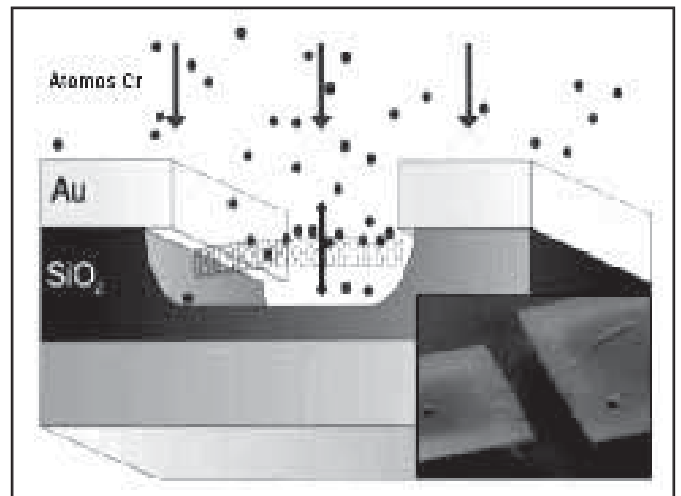
voltaje  $V_G$  a la compuerta acoplada capacitivamente, la conductancia del CNT es modificada ocasionando que la corriente se module a través de este. Una variante de este enfoque se desarrolló en el CIN2 y se basa en el cambio del dopaje causado por el efecto de campo. En esta variante se combinan los siguientes elementos para potenciar la detección de pequeñas masas: el uso de CNT cortos, un sistema de detección de movimiento de bajo ruido y vacío superalto. En la Figura 3 se muestra el esquema y la imagen obtenida por microscopía electrónica del NEMS desarrollado en el CIN2 y que emplea un CNT de  $\sim 150$  nm de longitud suspendido entre los electrodos. Tales CNT cortos producen un cambio en la frecuencia de resonancia detectada usando una técnica de modulación de frecuencias a la temperatura del helio líquido que permite una transducción del movimiento del CNT en una señal eléctrica de bajo ruido [26,27]. La frecuencia de resonancia es muy alta (cerca de 2 GHz) y se puede sintonizar con el voltaje  $V_G$  [28,29]. En el caso del grupo del Caltech se aborda la solución basándose en el hecho de que estos CNT, a bajas temperaturas, se convierten en un simple transistor –la carga en el transistor está cuantizada y el voltaje de la compuerta puede causar cambios dramáticos en la conductividad al vibrar el CNT [18].



**Figura 1.** En esta aproximación se mide la corriente que pasa por un CNT que se encuentra fijado por sus extremos. Dicha corriente se modula regulando el voltaje de la compuerta  $V_G$



**Figura 2.** En esta aproximación se efectúa la medición de la emisión de campo entre el electrodo a la izquierda y el CNT a la derecha

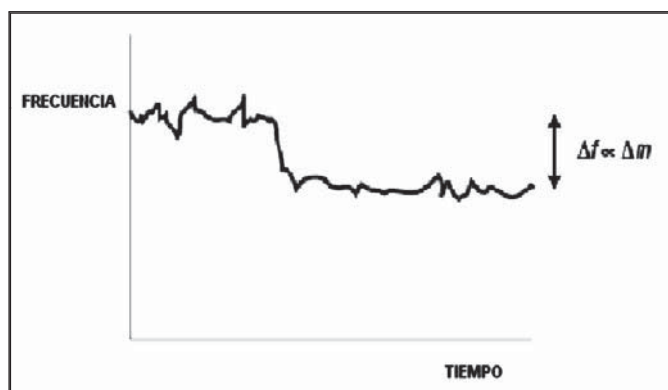


**Figura 3.** Esquema del NEMS desarrollado en el CIN2. En la imagen de microscopía electrónica adjunta se observa de manera muy tenue el CNT colocado entre los electrodos

El segundo enfoque (LBNL), aprovecha la alta corriente de emisión de campo de un CNT al cual se ha aplicado una diferencia de potencial. En este dispositivo NEMS un CNT de pared doble fue fijado a un electrodo negativo y alineado a un punto del electrodo positivo en vacío ultra alto a temperatura ambiente. El extremo del CNT (¡muy agudo!) concentra el campo eléctrico en el entorno de su punta y la corriente de emisión de campo fluye entre el CNT y el electrodo positivo, dependiendo fuertemente de la distancia entre ellos. Su rango dinámico, esencialmente cuanto se pueden doblar antes de que los efectos no lineales dominen, es muy amplio y tiende a poseer un alto factor de calidad (es decir un

pico de resonancia más agudo) debido a que las pérdidas de sujeción son menores. El rango dinámico y el factor de calidad son determinantes en la sensibilidad del resonador. Modulando el voltaje en el electrodo positivo, los CNT pueden ser forzados a vibrar, lo cual a su vez cambia la corriente de emisión de campo [30]. Debido a la no linealidad de la corriente, las vibraciones de la señal (de varios cientos de MHz) se pueden modular hacia las frecuencias de audio. Se transmiten señales de radio hacia el CNT y se registran sus vibraciones. Esta técnica se basa en las propiedades únicas de emisión de campo de los CNT de carbono, una de las cuales radica en el fuerte acoplamiento entre la corriente de emisión de campo y las vibraciones mecánicas.

En ambas aproximaciones los átomos son direccionados hacia el CNT, algunos de ellos lo golpean y se le adhieren. Los átomos adheridos cambian la masa del CNT y frenan su oscilación, reduciendo su frecuencia de oscilación (Figura 4).



**Figura 4.** El cambio en la frecuencia de resonancia  $\Delta f$  del CNT es proporcional al cambio en la masa  $\Delta m$

Al mejorarse la resolución de estas nanobalanzas inerciales se observó que la frecuencia de resonancia fluctuaba entre múltiples niveles. Esto se explica por la contaminación de moléculas que difunden en la superficie del CNT entre varios sitios de este que actúan como trampas. Sin embargo, esta dificultad se puede eliminar si antes de cada medición se aplica un procedimiento de templado o recocido del CNT. Para ello se hace pasar una corriente de algunos  $\mu\text{A}$  durante unos minutos [24]. El paso de una gran corriente de templado remueve las moléculas contaminantes, llevando al CNT a su estado inicial. Este proceso solo es posible gracias a la naturaleza robusta e inerte de los CNT, que permiten las altas corrientes necesarias para su limpieza.

Los procedimientos descritos parecen simples y la idea no es nueva. Lo que es nuevo es el delicado sistema necesario para detectar las vibraciones y la medición de las frecuencias. Lograr la vibración del CNT es una tarea relativamente fácil, la parte difícil radica en detectar la modificación que experimenta la forma en que vibran los CNT cuando se le adhiere una pequeña masa. Uno de los obstáculos principales para llevar a un plano tecnológico los avances de estos dispositivos consiste en reducir sus niveles de ruidos electrónicos. Por otra

parte la desviación de los valores de la frecuencia de resonancia depende de la localización de la zona donde la partícula se adhiera al CNT. Por lo que se prevén trabajos dirigidos a la elaboración de nanotubos con "trampas simples" en las que se adhieran preferentemente las partículas investigadas. Tales sitios trampas se pudieran crear modificando localmente la celda de grafeno enrollado empleando métodos electroquímicos. Por ello los progresos van a depender mucho de cómo avanza la tecnología para el procesamiento de los CNT.

### Potencial impacto de los nanoresonadores en la Espectrometría de Masa

Antes del uso de los CNT había NEMS que funcionaban como sensores de masa. En su mayoría se elaboraron sobre la base del Si y ninguno alcanzó la resolución mágica de un solo átomo a temperatura ambiente. La maximización de la sensibilidad de una balanza inercial nanoscópica presupone reducir la masa del resonador al mínimo, garantizando la mayor frecuencia de resonancia posible. Los CNT son ideales para este fin. Son menores y menos densos que los resonadores fabricados usando las técnicas estándar de litografía y sus masas ( $\sim 10^{-24}$  g) son típicamente de cuatro órdenes de magnitud inferior que las menores obtenidas para los nanoresonadores producidos por micromaquinado ( $\sim 10^{-20}$  g).

La aplicación de los CNT permitió un incremento de la sensibilidad notable en el periodo 2008–2012. En octubre del 2008 el equipo del CIN2 alcanzó a temperatura ambiente una resolución de 25 zg (1 zeptogramo =  $10^{-21}$  g) que se incrementaba a una temperatura de 5 K ( $-268.15$  C<sup>0</sup>) hasta 1.4 zg (lo máximo que se había logrado empleando resonadores de Si era de 7 zg a 4.2 K). Ese mismo año el grupo del LBNL logró pesar un átomo de Au (3.25 zg) y medir una masa atómica de 2/5 de la masa de un átomo de Au. En julio del 2009 en el CIN2 se logró medir la masa de un átomo de cromo. Los investigadores involucrados en este esfuerzo afirmaron que los progresos no se lograban paso a paso sino en forma de saltos. Los progresos continuaron y finalmente en abril de 2012 se reportó un experimento en que se censó la masa con una resolución de 1.7 yoctogram (1 yg =  $10^{-24}$  g) que corresponde a la masa de un protón [24]. Este nivel de sensibilidad permitió detectar los eventos de adsorción de moléculas de naftaleno ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) y la medición de la energía de enlace de los átomos de xenón a la superficie del CNT. En 5 años la sensibilidad se incrementó en un factor de  $\sim 10^3$ . De manera que se había alcanzado el santo Grial de los NEMS: su miniaturización con una sensibilidad suficiente para lograr la resolución de una molécula o un átomo independiente.

A diferencia de la espectrometría de masa convencional, los nanoresonadores basados en los principios expuestos no requieren la ionización de átomos neutros o moléculas. Esta es la barrera fundamental que confronta la EM convencional, ya que resulta muy complicado ionizar moléculas de alto peso molecular como las proteínas, sin fragmentarlas. También, contraria-

mente a la EM convencional estos NEMS resultan más sensibles en el intervalo de las grandes masas, lo que los hace más apropiados para la medición de grandes moléculas como el ADN. Finalmente, estos dispositivos son suficientemente pequeños para poder ser incorporados en chip.

El logro de la resolución a escala de un nucleón, abre las puertas para pesar diferentes tipos de átomos y moléculas. Sería posible observar la desintegración radiactiva de un simple núcleo, estudiar otros tipos de efectos cuánticos, monitorear las moléculas biológicas en sus reacciones químicas y estudiar la absorción de gases en los CNT.

Estos progresos en el campo de las nanociencias despiertan las esperanzas de que se logre un nuevo estándar de oro en la sensibilidad de las escalas de pesado. Su impacto en la sociedad sería enorme. Sin embargo, la experiencia histórica indica que los logros alcanzados en los laboratorios exigen grandes esfuerzos antes de convertirse en tecnologías confiables y viables económicamente. Y en muchos casos nuevas y prometedoras ideas no pueden superar los retos que impone la práctica.

## Referencias bibliográficas

- [1]. PROJOROV AM. Diccionario enciclopédico de Física. Moscú: Ediciones Enciclopedia Soviética, 1983. p. 393-397.
- [2]. THOMSON JJ, ASTON FW, DEMPSTER AJ. Scripps Center for Metabolomics and Mass Spectrometry. [http://masspec.scripps.edu/mshistory/timeline/show\\_timeline.php?timeline\\_id=1](http://masspec.scripps.edu/mshistory/timeline/show_timeline.php?timeline_id=1). [consulta: 15 de mayo de 2013].
- [3]. DASS C. Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry. New Jersey: Wiley-Interscience, 2007.
- [4]. EVANS EH. An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [5]. HUGHES JE, DI VENTRA M, EVOY S. Introduction to Nanoscale Science and Technology. Berlin: Springer, 2004.
- [6]. IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991; 354: 56-58.
- [7]. ENDO M, IJIMA S, DRESSSELHAUS MS. Carbon Nanotubes. Oxford: Elsevier Science Limited, 1996.
- [8]. KIS A, ZETTL A. Nanomechanics of carbon nanotubes. *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2008; 366: 1591-1611.
- [9]. TANAKA K, YAMABE T, FUKUI K. The Science and Technology of Carbon Nanotubes. Amsterdam: Elsevier, 1999.
- [10]. CLELAND AN, ROUKES ML. Fabrication of high frequency nanometer scale mechanical resonators from bulk Si crystals. *Appl. Phys. Lett.* 1996; 69(18): 2653-2655.
- [11]. PONCHARAL P, WANG ZL, UGARTE D, HEER WA. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science*. 1999; 283(5407): 1513-1516.
- [12]. CRAIGHEAD HG. Nanoelectromechanical systems. *Science*. 2000; 290(5496): 1532-1535.
- [13]. SAZONOVA V, et. al. A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator. *Nature*. 2004; 431: 284 -287.
- [14]. EKINCI KL, ROUKES ML. Nanoelectromechanical Systems. *Rev. Sci. Instrum.* 2005; 76(6): 061101.
- [15]. EKINCI KL, HUANG XM, ROUKES ML. Ultrasensitive nanoelectromechanical mass detection. *Appl. Phys. Lett.* 2004; 84(22): 4469-4471.
- [16]. EKINCI KL, YANG YT, ROUKES ML. Ultimate limits to inertial mass sensing based upon nanoelectromechanical systems. *J. Appl. Phys.* 2004; 95(5): 2682-2689.
- [17]. ILIC B, et. al. Attogram detection using nanoelectromechanical oscillators. *J. Appl. Phys.* 2004; 95(7): 3694-3703.
- [18]. YANG YT, CALLEGARI C, FENG XL, et. al. Zeptogram -scale nanomechanical mass sensing. *Nano Lett.* 2006; 6(4): 583-586.
- [19]. PENG HB, CHANG CW, ALONI S, et. al. A ultrahigh frequency nanotube resonators. *Phys. Rev. Lett.* 2006; 97(8): 087203.
- [20]. FENG XL, HE RR, YANG PD, ROUKES ML. Very high frequency silicon nanowire electromechanical resonators. *Nano Lett.* 2007; 7: 1953-1959.
- [21]. THOSTENSON ET, REN Z, CHOU TW. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Comp. Sci. Technol.* 2001; 61(13): 1899-1912.
- [22]. KREUPL F. Carbon Nanotubes in Microelectronic Applications. In: Carbon Nanotube Devices: properties, modelling, integration and applications. Weinheim: Wiley - VCH, 2008. p. 1- 41.
- [23]. TIKHONOV AN, SAMARSKII AA. Equations of Mathematical. La Habana: Instituto del Libro, 1969. p. 82-97.
- [24]. CHASTE J, EICHLER A, MOSER J, et. al. A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution. *Nature Nanotech. Letters*. 2012; 7: 301-304. doi: 10.1038/nnano.2012.42.
- [25]. JENSEN K, KIM K, ZETTL A. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor. *Nature Nanotech.* 2008; 3: 533-537.
- [26]. GOUTTENOIRE V, et. al. Digital and FM demodulation of a double clamped single - walled carbon - nanotube oscillator: towards a nanotube cell phone. *Small*. 2010; 6(9): 1060-1065.
- [27]. EICHLER A, et. al. Nonlinear damping in mechanical resonators made from carbon nanotubes and graphene. *Nature Nanotech.* 2011; 6: 339-342.
- [28]. LASSAGNE B, TARAKANOV Y, KINARET J, et. al. Coupling mechanism to charge transport in carbon nanotubes mechanical resonators. *Science*. 2009; 325(5944): 1107-1110.
- [29]. STEELE G, et. al. Strong coupling between single - electron tunneling and nanomechanical motion. *Science*. 2009; 325(5944): 1103-1106.
- [30]. PURCELL ST, VINCENT P, JOURNET C, BINH VT. Tuning of nanotube mechanical resonances by electric field pulling. *Phys. Rev. Lett.* 2002; 89(27): 276103.

Recibido: 27 de marzo de 2013

Aceptado: 25 de abril de 2013