

Исследование рельефа напряжений и распределения деформаций в пленках графена биосенсоров вирусных инфекций

© И.А. Елисейев¹, А.С. Усиков^{1,2}, А.Д. Роевков², С.П. Лебедев¹, В.Н. Петров¹, А.Н. Смирнов¹,
А.А. Лебедев¹, Е.В. Гущина¹, Е.М. Танклевская¹, Е.И. Шабунина¹, М.В. Пузык³, Н.М. Шмидт¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² ООО Группа компаний „Нитридные кристаллы“,
Санкт-Петербург, Россия

³ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ilya.eliseyev@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 25 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Практическое применение биосенсоров вирусных инфекций на основе графена во многом сдерживается невоспроизводимостью их параметров, в том числе адсорбционных свойств графена в биосенсорах. В данной работе экспериментально обнаружен новый источник невоспроизводимости параметров биосенсоров, вызванный формированием рельефа напряжений на поверхности графена. Контроль топографии поверхности графена методом атомно-силовой микроскопии совместно с анализом деформации графена методом спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяет отбраковать пластины с рельефом напряжений и значительно повысить воспроизводимость параметров биосенсоров.

Ключевые слова: графен, биосенсоры, спектроскопия КРС, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56764.5197k

Биосенсоры на основе графена благодаря своей рекордной чувствительности перспективны для использования в медицине и биологии. Применение пленок графена для создания биосенсоров, в том числе, вирусных инфекций, показало, что адсорбционные свойства графена в чипах биосенсоров могут ухудшаться по сравнению с исходной пленкой графена [1,2]. Ухудшение свойств наблюдается на начальном этапе формирования топографии чипов биосенсоров методами фотолитографии (ФЛГ). В многочисленных работах [2,3] показано, что в процессе ФЛГ происходит взаимодействие фоторезиста с графеном, с образованием локальных областей с остатками резиста (ЛОР). В результате шероховатость поверхности графена возрастает. Усугубляет проблему то, что традиционный метод контроля удаления фоторезиста в оптическом микроскопе не позволяет обнаружить ЛОР. Наиболее полную информацию о присутствии ЛОР дает атомно-силовая микроскопия (АСМ) и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) [4,5]. Ранее проведенные нами исследования показали, что присутствие ЛОР на графене биосенсора приводит к неоднородному распределению деформаций [5]. В результате растет разброс значений сопротивления чипов биосенсоров, полученных из одной пластины, падает эффективность обнаружения вирусов, вплоть до отсутствия зависимости сигнала биосенсора от концентрации вирусов [5]. Невысокая воспроизводимость параметров чипов биосенсоров, отмеченная во многих публикациях [2,6], препятствует широкому применению биосенсоров на основе графена в борьбе с вирусными инфекциями.

Деформация является эффективным способом, позволяющим управлять электронными свойствами двумерных материалов [6], благодаря их прекрасной эластичности и высоким значениям модуля Юнга, в отличие от объемных материалов. Влияние локального рельефа напряжений графена в чипах биосенсоров на воспроизводимость параметров и детектирующие свойства чипов практически не изучено.

Для двумерных материалов, в том числе для графена, характерен особый вид локальных деформаций — образование волнистого рельефа, также называемого рельефом напряжений [1,3], который в общем случае является средством частичной релаксации избыточных напряжений. Волны могут стать причиной нарушения симметрии, а также возникновения структурного беспорядка в графене, что, в свою очередь, приводит к образованию скоплений электронов и дырок и, таким образом, к пространственной неоднородности распределения носителей заряда.

В данной работе приведены результаты исследования пластин и чипов с рельефом напряжений методами АСМ и спектроскопии КРС. Даны рекомендации по улучшению воспроизводимости параметров чипов биосенсоров, изготавливаемых на основе графена на SiC.

Исследования проводились на чипах с двумя омическими контактами, смонтированных на держателе из текстолита. Размер сенсорной площади $1 \times 1.5 \text{ mm}^2$. Чипы получены из нескольких пластин с пленками графена, сформированными методом термического разложения полуизолирующих подложек 4H-SiC. Детали

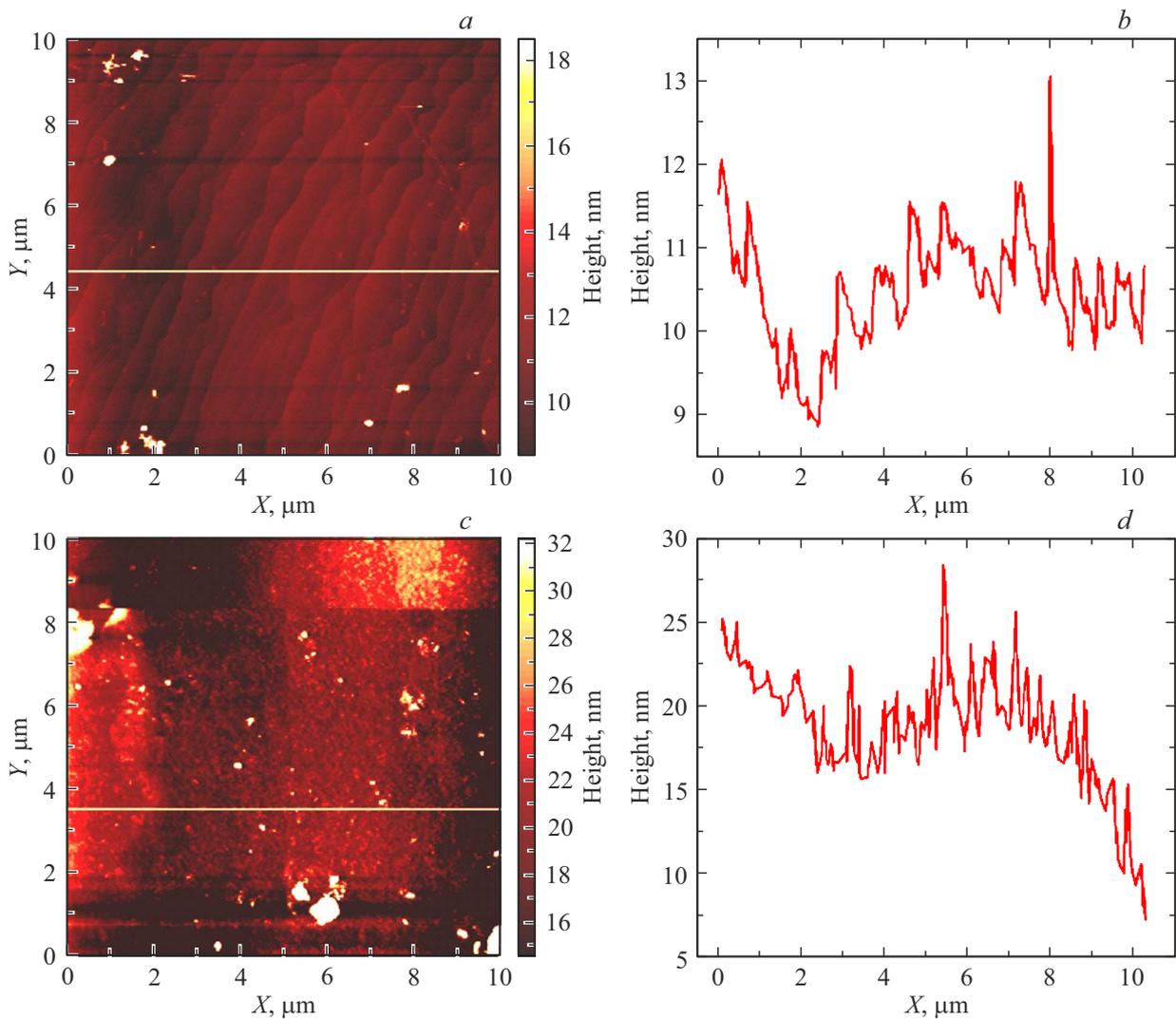


Рис. 1. АСМ-изображения топографии поверхности и профили шероховатости графена (измеренные вдоль горизонтальной линии на АСМ-изображениях) в областях чипов: *a, b* — с локальным рельефом напряжений, *c, d* — с локальным рельефом напряжений, усиленным остатками резиста.

технологии формирования пленок графена и основные этапы создания биосенсоров описаны в работах [4,5]. Исследование пленок графена на пластине и в чипах методами АСМ проводилось на установке Ntegra AURA (НТ-МДТ, Россия) с использованием кантилвера HA_FM (www.tipsnano.com), с радиусом кривизны менее 10 nm. Размер поля сканирования составлял 256×256 точек. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) графена в чипах измерялись на установке KEITHLEY 6487. Измерения спектров КРС проводились при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра Horiba LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open, оснащенного конфокальным микроскопом с объективом Olympus MPLN100 \times (NA = 0.9). Мощность лазера YAG:Nd с длиной волны 532 nm составляла 4.0 mW в пятне диаметром 1 μ m. Наряду с локальными измерениями, ана-

лизировались участки образцов размером $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ с последующим построением карт распределения параметров спектральных линий.

АСМ исследования графена в чипах после ФЛГ с контролем удаления резиста оптическим микроскопом выявили неоднородно распределенные участки с ЛОР, приводящие к увеличению значений СКШ (среднеквадратичной шероховатости) поверхности графена от 2 до 10 раз относительно значений в пленке графена до ФЛГ — 0.4 nm. При этом данные КРС свидетельствуют о неоднородном распределении деформаций сжатия от 0.2 до 0.6%. В результате наблюдается разброс в значениях сопротивления графена в чипах от 1–10 kOhm. Подробные экспериментальные данные приведены в нашей предыдущей работе [6]. Введение процедуры дополнительной отмывки ЛОР, выявленных методами АСМ, позволило получить в графене на части чипов значение

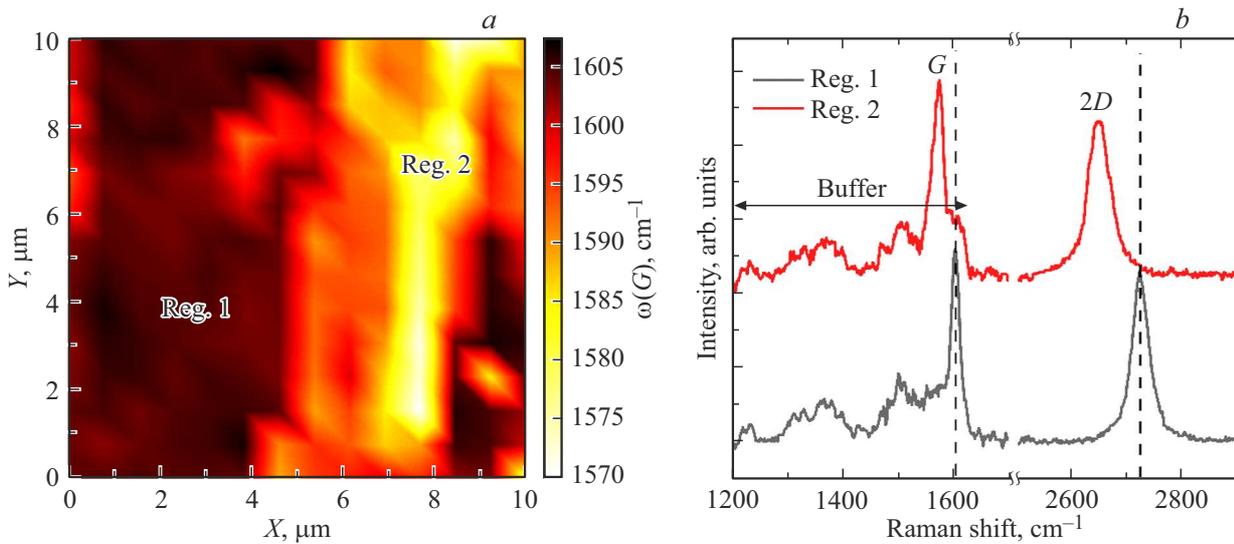


Рис. 2. Карта КРС распределения частоты линии G (а) и типичные спектры КРС, полученные в областях 1 и 2 (б).

СКШ — $0.4\text{--}0.5\text{ nm}$, близкое к значениям на пленке графена до ФЛГ. При этом разброс значений сопротивления графена в чипах уменьшился до $1\text{--}1.3\text{ kOhm}$.

Однако, на части чипов отдельных пластин на изображениях топографии графена в поле $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ были обнаружены области с рельефом напряжений (рис. 1, а). Образование рельефа выявляется в профилях шероховатости поверхности графена. Пример профиля шероховатости с выраженным рельефом напряжений представлен на рис. 1, б. Период чередования горбов рельефа составляет порядка $5\ \mu\text{m}$, а их амплитуда — порядка 2 nm . При этом значение СКШ увеличивается до 4 nm . Чипы с графеном, имеющим рельеф напряжений, как правило, имели сопротивление более 2 kOhm . Отметим, что данный рельеф присутствует не на всей площади чипа. При исследовании графена были обнаружены локальные области без рельефа напряжений, в которых присутствовал исключительно ступенчатый рельеф, характерный для графена, выращенного на SiC [7], а СКШ составляет 0.5 nm .

На рис. 1, с, d приведены карта и профиль топографии поверхности для того же чипа на участке с ЛОР. Хорошо видно, что на фоне общей картины загрязнений, связанных с остатками резиста, в профиле топографии поверхности наблюдается огибающая, амплитуда которой в несколько раз выше амплитуды рельефа на рис. 1, б. Присутствие остатков резиста именно в областях с рельефом напряжений позволяет предполагать усиление взаимодействия резиста с графеном в таких областях.

Графен в чипах биосенсоров был также исследован в нескольких областях методом КРС-картирования. По результатам данных исследований были построены карты распределения различных параметров спектральных линий графена: G и $2D$, в частности, их частоты. Известно, что деформация сжатия приводит к сдвигу

линии G в сторону высоких частот, а деформация растяжения — в сторону низких частот относительно ее положения в недеформированном графене. Кроме того, наличие выделенной оси деформации приводит к снятию вырождения и расщеплению линии G [8], что при небольших значениях деформации может проявляться в виде ее уширения.

На рис. 2 представлены данные КРС-картирования, полученные в области чипа, для которой характерен рельеф напряжений. На карте распределения частоты линии G (рис. 2, а) выделяются две характерные области: с частотой в диапазоне $1595\text{--}1607\text{ cm}^{-1}$ (область 1) и с частотой в диапазоне $1565\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ (область 2). Типичные для каждой из областей спектры представлены на рис. 2, б. В обоих спектрах наблюдаются особенности, характерные для высококачественного монослойного графена, выращенного на подложке $4H\text{-SiC}$: G - и $2D$ -линии, а также вклад буферного слоя [7]. Линия D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), запрещенная правилами отбора в бездефектном графене, в спектрах отсутствует, что подтверждает высокое структурное совершенство графеновой пленки.

Линии G (1603 cm^{-1}) и $2D$ (2722 cm^{-1}) в спектре из области 1 сдвинуты в сторону высоких частот относительно их положения в недеформированном графене на подложке SiC (1581 и 2691 cm^{-1} соответственно [9]), что является характерным для большинства образцов графена на SiC и связано с наличием двуслойной деформации сжатия, величина которой составляет порядка -0.3% [9]. В спектре из области 2 частота линий G и $2D$ существенно ниже (1574 и 2650 cm^{-1} соответственно), чем в недеформированном графене. Кроме того, полная ширина на половине высоты (ПШПВ) линии G в точке 2 составляет 25 cm^{-1} , а линии $2D$ — 43 cm^{-1} , что на 10 cm^{-1} превышает значение этих параметров в точке 1.

Положение линий спектра КРС графена зависит от множества факторов, из которых наиболее существенными являются деформация, концентрация носителей заряда и скорость Ферми электронов в графене. Влияние каждого из этих факторов на положение линий G и $2D$ различно, более подробный их разбор представлен в работе [9] и цитируемых в ней работах. Так как одновременный учет всех трех факторов значительно затруднен, а вопрос о возможном влиянии ЛОР на скорость Ферми является темой для отдельной работы, для анализа был выбран один фактор, влияние которого выражено сильнее всего. В случае спектра КРС из области 2 таким фактором является деформация, так как сдвиг линий G и $2D$ в сторону низких частот одновременно с их уширением характерен при возникновении одноосной деформации растяжения в графене. Ее величина, оцененная из величины сдвига линии $2D$, составляет 0.36% [8]. Отметим, что в увеличение ПППВ линий G и $2D$ также может вносить вклад присутствие дефектов кристаллической решетки графена [10], хотя их концентрация, исходя из отсутствия вклада линии D на фоне спектра буферного слоя, должна быть невелика.

Таким образом, анализ данных спектроскопии КРС указывает на наличие областей сжатия (область 1) и растяжения (область 2) в графеновой пленке. Ввиду того, что расстояние между центрами областей с уменьшенным и увеличенным значениями деформации соответствует периоду локального рельефа, мы можем предположить, что данная нехарактерная для графена на SiC картина деформаций связана именно с наличием рельефа напряжений. Присутствие деформированных областей растяжения и сжатия может приводить к существованию в этих областях скоплений дефектов-антиподов, в том числе разноименно заряженных. В результате транспорт носителей заряда происходит по каналам протекания и сопровождается увеличением сопротивления графена в чипе. На некоторых чипах в областях рельефа напряжений усиливается взаимодействие резиста с графеном (рис. 1, c, d). В результате удаление остатков резиста становится невозможным даже путем дополнительной отмывки, что приводит не только к росту сопротивления чипа, но и к ухудшению адсорбционных свойств графена в чипах. Контроль топографии пластин до ФЛГ методами АСМ позволяет отбраковать пластины с графеном, имеющим рельеф напряжений и повысить воспроизводимость параметров чипов биосенсоров, а также корректировать технологические режимы формирования графена.

Таким образом, присутствие областей с локальным рельефом напряжений ухудшает воспроизводимость параметров графена в чипах. Выяснено, что рельеф напряжений возникает еще до ФЛГ, при формировании пленки графена на карбиде кремния. Продемонстрировано, что возникновение данного рельефа сопровождается появлением нехарактерных для графена на SiC областей с чередованием деформации сжатия и растяжения. Контроль топографии пленки графена на SiC до ФЛГ позволяет

выявить пластины с локальным рельефом напряжений, исключить их использование при производстве чипов биосенсоров, и таким образом значительно повысить воспроизводимость параметров биосенсоров.

Финансирование работы

А.С. Усиков, А.Н. Смирнов и Е.В. Гущина благодарят за поддержку Российский научный фонд (проект № 22-12-00134 <https://rscf.ru/project/22-12-00134/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.M. Mackenzie, J.D. Buron, P.R. Whelan, J.M. Caridad, M. Bjergfelt, B. Luo, A. Shivayogimath, A.L. Smitshuysen, J.D. Thomsen, T.J. Booth, L. Gammelgaard, J. Zultak, B.S. Jessen, P. Bøggild, D.H. Petersen. *Nano Res.* **10**, 3596 (2017).
- [2] I. Shteplyuk, F. Giannazzo, R. Yakimova. *Appl. Sci.* **11**, 13, 5784 (2021).
- [3] A. Choi, A.T. Hoang, T.T. Ngoc Van, B. Shong, L. Hu, K.Y. Thai, J.-H. Ahn. *Chem. Eng. J.* **429**, 132504 (2022).
- [4] N.M. Shmidt, A.S. Usikov, E.I. Shabunina, A.V. Naschekin, E.V. Gushchina, I.A. Eliseyev, V.N. Petrov, M.V. Puzyk, O.V. Avdeev, S.A. Klotchenko, S.P. Lebedev, E.M. Tanklevskaya, Yu.N. Makarov, A.A. Lebedev, A.V. Vasin. *Biosensors* **12**, 1, 8 (2022).
- [5] И.А. Елисеев, Е.А. Гущина, С.А. Клотченко, А.А. Лебедев, Н.М. Лебедева, С.П. Лебедев, А.В. Нащекин, В.Н. Петров, М.В. Пузык, А.Д. Роенков, А.Н. Смирнов, Е.М. Танклевская, А.С. Усиков, Е.И. Шабунина, Н.М. Шмидт. *ФТП* **56**, 12, 1137 (2022).
- [6] X. Li, L. Tao, Z. Chen, H. Fang, X. Li, X. Wang, J.-B. Xu, H. Zhu. *Appl. Phys. Rev.* **4**, 2, 021306 (2017).
- [7] A.A. Lebedev, V.Yu. Davydov, D.Yu. Usachov, S.P. Lebedev, A.N. Smirnov, I.A. Eliseyev, M.S. Dunaevskiy, E.V. Gushchina, K.A. Bokai, J. Pezoldt. *Semiconductors* **52**, 14, 1882 (2018).
- [8] T.M.G. Mohiuddin, A. Lombardo, R.R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D.M. Basko, C. Galotis, N. Marzari, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari. *Phys. Rev. B* **79**, 20, 205433 (2009).
- [9] I.A. Eliseyev, V.Yu. Davydov, A.N. Smirnov, M.O. Nestoklon, P.A. Dementev, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, A.V. Zubov, S. Mathew, J. Pezoldt, K.A. Bokai, D.Yu. Usachov. *Semiconductors* **53**, 14, 1904 (2019).
- [10] E.H. Martins Ferreira, M.V.O. Moutinho, F. Stavale, M.M. Lucchese, R.B. Capaz, C.A. Achete, A. Jorio. *Phys. Rev. B* **82**, 125429 (2010).

Редактор К.В. Емцев