

Исследование фотоиндуцированных процессов в единичных твердотельных нанопорах с интегрированными плазмонными структурами

© Н.В. Ваулин^{1,2}, П.К. Афоничева², Д.В. Лебедев^{1,2,3}, А.С. Букатин^{1,2}, И.С. Мухин¹, А.А. Евстапов²

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nikitavaylin@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 26 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Исследуются транспортные свойства твердотельных нанопор с интегрированными плазмонными антеннами-„бабочками“. Плазмонные антенны были сформированы на „свободно подвешенных“ SiN-мембранах толщиной 20 nm. Нанопоры диаметром ~ 5 nm были сформированы в областях между половинами плазмонных антенн-бабочек. Облучение области нанопоры лазером с длиной волны 632 nm приводит к повышению уровня ионного тока и росту удельной проводимости поры на 10%. Облучение мембраны аналогичной толщины без нанопоры не приводит к устойчивому повышению уровня тока. Рост проводимости нанопоры может быть связан с изменением конфигурации двойных электрических слоев на стенках поры, а также с локальным нагревом области поры, вызванным наличием плазмонных структур.

Ключевые слова: SiN-мембрана, плазмонные антенны, микрофлюидика, ионный транспорт, оптическая литография.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56760.5216k

1. Введение

Мембраны с интегрированными наноразмерными порами являются основой перспективных методов детектирования [1], анализа [2] и манипулирования [3] малыми концентрациями веществ. Широкое распространение нанопоровые технологии получили в устройствах, направленных на анализ биологических соединений и секвенирование ДНК [4]. Принцип работы нанопоровых устройств заключается в транспорте молекул исследуемого вещества через внутренний объем поры. Одновременно с этим происходит измерение ионного тока, протекающего через пору. Во время прохождения (транслокации) через пору, молекула исследуемого вещества частично перекрывает ее внутренний объем. Это приводит к изменению конфигурации двойных электрических слоев (ДЭС) на стенках поры и препятствует потоку ионов через структуру. Тем самым, процесс транслокации вызывает скачкообразное изменение уровня ионного тока (тока блокады). Величина изменения тока зависит от отношения размеров исследуемой молекулы и поры, а также от электрохимических свойств их поверхностей.

На сегодняшний день наиболее распространены два вида нанопор: биологические поры, представляющие собой мембраны с интегрированными трансмембранными белками; твердотельные поры, формируемые методами литографии в тонких полупроводниковых или диэлектрических мембранах. Факторами, ограничиваю-

щими эффективность твердотельных нанопор, являются низкое отношение сигнал/шум измеряемого тока, а также высокая скорость транслокации молекул через пору. Одним из способов решения данных проблем является формирование плазмонных структур (антенн) в области нанопоры [5,6]. При облучении плазмонных антенн монохроматическим светом на резонансной частоте энергия излучения локализуется в области около антенн за счет ближнепольной составляющей электромагнитного поля [7]. За счет возбуждаемого излучением плазмонного резонанса, антенны могут использоваться для эффективного локального нагрева окружающего пространства (раствора), увеличивая проводимость раствора и повышая точность детектирования [8].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния оптического излучения на ионный транспорт в твердотельной нанопоре с интегрированными Au плазмонными антеннами.

2. Материалы и методы

В работе исследуются образцы, представляющие собой SiN-мембрану толщиной 20 nm с плазмонной Au-антенной-„бабочкой“, между половинами которой сформирована единичная нанопора диаметром ~ 5 nm. Первым этапом создания мембраны является формирование слоя SiO₂ толщиной 100 nm на Si-подложке методом термического окисления. Далее, на поверхности

SiO₂ происходит рост слоя SiN методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (low-pressure chemical vapor deposition, LPCVD). После этого методами селективного химического и плазмохимического травления слои Si и SiO₂ удаляются, оставляя „свободно подвешенную“ SiN-мембрану. На мембране методами электронной литографии формируется плазмонная Au-антенна-бабочка, представляющая собой 2 равносторонних треугольника (сторона ~ 200 nm), направленных вершинами друг к другу. На рис. 1 представлено изображение плазмонной антенны, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Выбранные размеры антенн обеспечивают возбуждение плазмонного резонанса лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 632$ nm. Следующим шагом в области между вершинами антенны создается единичная нанопора диаметром ~ 5 nm (см. рис. 1.). Формирование нанопор происходит методом травления сфокусированным электронным пучком с помощью ПЭМ: электронный пучок (200 kV) фокусируется в пятно размером 2–3 nm на мембране, после чего удерживался в течение 20 s до появления поры. Используемый метод позволяет добиться воспроизводимого формирования нанопор. Темные пятна около плазмонных антенн являются частицами золота, оставшимися на поверхности мембраны после формирования антенн. Считаем, что из-за своих малых размеров эти частицы не оказывают значительного влияния на взаимодействие излучения с плазмонными антеннами. Мы не исключаем наличия пор малого размера (много меньше размеров пор, формируемых в области плазмонных антенн) в используемых сплошных мембранах. Применяемое оборудование позволяет регистрировать токи от пор диаметром от 0.5 nm. Однако, электрическое сопротивление столь маленьких пор настолько огромно, что токи утечки через них будут меньше токов утечки через кремниевую пластину. Кроме того, исследования поверхности мембран с помощью просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов не выявили наличия таких пор. Поэтому считаем

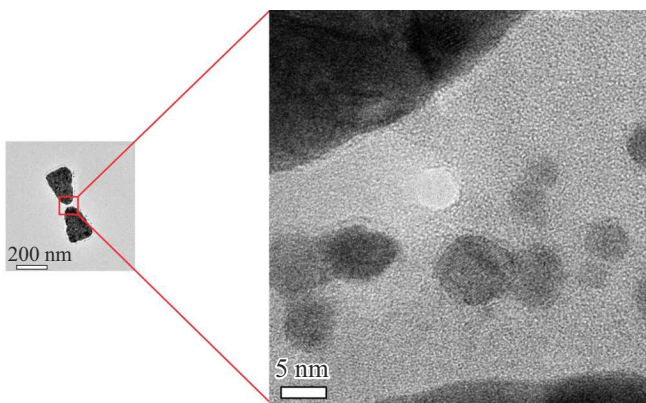


Рис. 1. ПЭМ-изображение плазмонной антенны-бабочки, между половинами которой сформирована единичная нанопора (светлое пятно) диаметром ~ 5 nm.

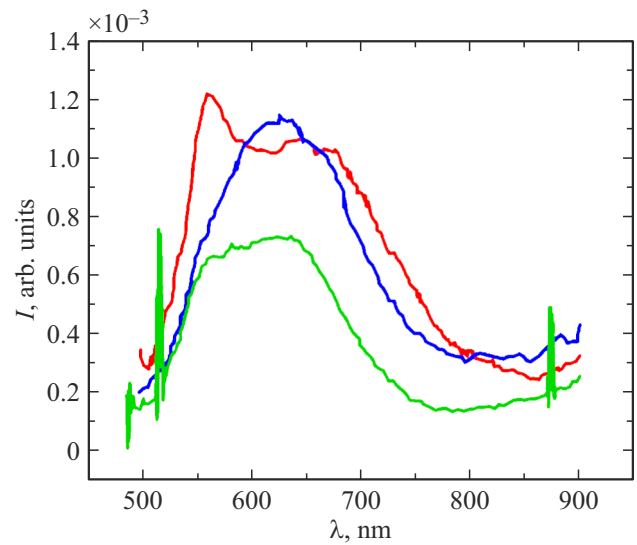


Рис. 2. Спектры рассеяния Au плазмонных антенн-бабочек. Синяя и зеленая кривые — спектр антенн без нанопор, красная кривая — спектр антенны с интегрированной нанопорой.

наличие малых пор в мембранах маловероятным, а их возможное влияние на электрические измерения — несущественным. На рис. 2 приведены темнопольные спектры рассеяния полученных плазмонных антенн-бабочек в присутствии и отсутствии поры. На спектрах наблюдается широкая резонансная полоса в видимой части оптического излучения, что характерно для золотых структур таких размеров. Согласно спектрам, наличие нанопоры слабо влияет на спектр темнопольного рассеяния плазмонной антенны. Следовательно, лазер с $\lambda = 632$ nm подходит для возбуждения плазмонного резонанса в антенне с интегрированной нанопорой.

Для изучения влияния излучения на характеристики полученных структур методами 3D-печати были созданы проточные измерительные ячейки, обеспечивающие оптический доступ к SiN-мембране, плазмонной антенне и нанопоре. Измерительная ячейка представляет собой фотополимерные cis- и trans-объемы, разделенные между собой исследуемым образцом. Также в ячейке присутствуют отверстия для установки измерительных Ag/AgCl электродов (по двухэлектродной схеме) и капилляров для ввода и отвода раствора электролита. Во время эксперимента ячейка заполняется электролитом заданной концентрации. Схема экспериментальной установки подробно изложена в работах [6,9].

3. Эксперимент

Экспериментальные исследования фотоиндуцированных процессов в нанопорах заключаются в измерении силы тока, текущего через образец в измерительной ячейке, заполненной 1 M раствором KCl + IPA (1 : 1), при заданной разности потенциалов (потенциостатический режим). Во время измерения тока образцы облучались

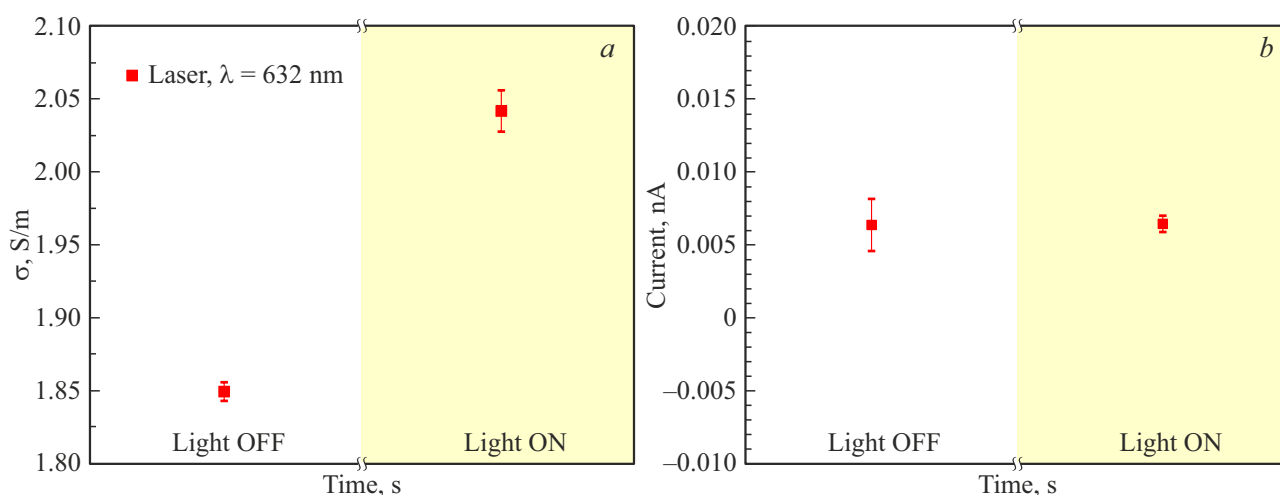


Рис. 3. *a)* Зависимость удельной проводимости SiN-мембраны толщиной 20 nm с плазмонной антенной-бабочкой и нанопорой диаметром 5 nm от облучения лазером мощностью 10 mW ($\lambda = 632$ nm); *b)* зависимость тока утечки SiN-мембраны толщиной 20 nm, без нанопоры, от облучения.

лазерным излучением ($\lambda = 632$ nm) мощностью 10 mW. Чтобы определить влияние излучения на SiN-мембрану и нанопору в отдельности, в работе исследовались как мембраны с интегрированными нанопорами, так и мембраны без пор. При облучении нанопоровых образцов лазерным излучением их удельная проводимость возрастает на 10% (см. рис. 3, *a*). Проводимостью поры мы считаем проводимость раствора электролита, находящегося в ее внутреннем объеме. В то же время, сплошные мембраны (без нанопор) не демонстрируют изменения стационарного уровня тока (тока утечки через мембрану) при облучении (см. рис. 3, *b*).

Согласно полученным результатам, можно предположить наличие нескольких эффектов, возникающих при облучении исследуемых образцов светом. Во-первых, это локальный нагрев раствора области нанопоры. Локальный нагрев может происходить благодаря возбуждению плазмонного резонанса в антенне-бабочке, что увеличивает проводимость раствора в области вокруг антенны и нанопоры за счет уменьшения вязкости раствора электролита. Мы считаем, что взаимодействие излучения с раствором пренебрежимо мало и не может приводить к равномерному нагреву всего объема электролита. Также увеличение проводимости может быть связано с генерацией фотоэлектронов на стенках нанопоры, что приводит к изменению конфигурации ДЭС.

4. Заключение

Проведено исследование влияния излучения на транспортные характеристики SiN-мембран с интегрированными плазмонными Au-антеннами-бабочками и нанопорами. Согласно полученным результатам, облучение лазерным излучением приводит к устойчивому росту тока и удельной проводимости нанопорового образца

на 10%. Устойчивое изменение уровня тока не наблюдается на сплошных мембранах. Эффект увеличения проводимости пор при облучении может быть связан с изменением конфигурации ДЭС на поверхности поры, а также с локальным нагревом, вызванным наличием плазмонных структур.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-74-10117).

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (номер проекта по госзаданию № 0791-2023-0007).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.D. Spitzberg, A. Zrehen, X.F. van Kooten, A. Meller. *Adv. Mater.* **31**, 23, 1900422 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201900422>
- [2] R. Wang, T. Gilboa, J. Song, D. Huttner, M.W. Grinstaff, A. Meller. *ACS Nano* **12**, 11, 11648 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07055>
- [3] D. Garoli, H. Yamazaki, N. Maccaferri, M. Wanunu. *Nano Lett.* **19**, 11, 7553 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02759>
- [4] I.M. Derrington, T.Z. Butler, M.D. Collins, E. Manrao, M. Pavlenok, M. Niederweis, J.H. Gundlach. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **107**, 37, 16060 (2010). <https://doi.org/10.1073/pnas.1001831107>
- [5] X. Shi, D. Verschueren, S. Pud, C. Dekker. *Small* **14**, 18, 1703307 (2018). <https://doi.org/10.1002/smll.201703307>

- [6] W. Lu, R. Hu, X. Tong, D. Yu, Q. Zhao. *Small Structures* **1**, 1, 2000003 (2020).
<https://doi.org/10.1002/sstr.202000003>
- [7] W. Li, J. Zhou, N. Maccaferri, R. Krahné, K. Wang, D. Garoli. *Anal. Chem.* **94**, 2, 503 (2022).
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c04459>
- [8] F. Nicoli, D. Verschuere, M. Klein, C. Dekker, M.P. Jonsson. *Nano Lett.* **14**, 12, 6917 (2014).
<https://doi.org/10.1021/nl503034j>
- [9] N.V. Vaulin, P.K. Afonicheva, D.V. Lebedev, A.S. Bukatin, I.S. Mukhin. *Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University J. Phys. Math.* **16**, 1.1, 385 (2023).
<https://doi.org/10.18721/JPM.161.165>

Редактор Е.В. Толстякова