

## Влияние оптического излучения различной длины волны на транспортные характеристики тонких SiN-мембран с интегрированными единичными нанопорами

© П.К. Афоничева<sup>1</sup>, Н.В. Ваулин<sup>1,2</sup>, Д.В. Лебедев<sup>1–3</sup>, А.С. Букатин<sup>1,2</sup>, И.С. Мухин<sup>2</sup>, А.А. Евстапов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: polina.afonicheva@gmail.com

Поступило в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 30 июня 2023 г.

Принято к публикации 30 октября 2023 г.

Исследование твердотельных нанопор представляет большой интерес для создания сенсоров, применяемых при безметочном анализе биологических молекул. Представлено исследование влияния оптического излучения широкого спектрального диапазона на транспортные свойства твердотельных SiN-мембран с интегрированными нанопорами. Показано, что фотоиндуцированное изменение поверхностных состояний поры оказывает большее влияние на ионный транспорт, чем нагрев системы.

**Ключевые слова:** нанопоры, твердотельные нанопоры, микрофлюидика, ионный транспорт, SiN-мембраны, биосенсоры.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.23.56848.153A

Твердотельные нанопоры представляют большой интерес для безметочного обнаружения ДНК/РНК, белков и проведения одномолекулярных исследований [1]. При приложении разности потенциалов (от 10 до 500 мВ) к нанопоре, которая находится в тонкой мембране, разделяющей два объема с электролитом, создается ионный ток (величины токов составляют пА–нА). Когда аналит проходит через пору, происходит блокада ионного тока. Изменение ионного тока не только указывает на присутствие анализируемого вещества, но и в зависимости от формы и амплитуды сигнала несет ценную информацию о его свойствах, таких как форма, размер, длина и заряд [2]. Таким образом, при изменении сигнала молекулы могут быть электрически задетектированы.

В настоящее время большинство исследований посвящено двум типам нанопор: биологические нанопоры на основе порообразующих белков [3] и твердотельные нанопоры на основе таких материалов, как нитрид кремния или графен [4]. По сравнению с белковыми нанопорами твердотельные поры обладают высокой механической, термической и химической стабильностью, также появляется возможность изготовления пор разных размеров [5].

Твердотельные нанопоры могут быть использованы для анализа размеров молекул, исследования биомолекулярных взаимодействий на уровне одной молекулы, создания биодатчиков и приборов для секвенирования ДНК/РНК [6].

Перспективной является комбинация нанопоровых сенсоров с оптическими методами детектирования [7], так как воздействие на нанопору светом может приводить к модуляции поверхностной плотности заряда

нанопоры, тем самым обеспечивается оптический контроль ионного потока через пору. Совмещение оптического и электрического подходов также позволяет создавать локальный нагрев, индуцируемый светом, при этом изменяются значения проводимости и тем самым повышаются сигнал и точность детектирования [8].

В литературе, как правило, применяется облучение монохроматическим светом для влияния на ионный транспорт нанопор [9,10]. Такой метод требует сложной схемы эксперимента, которая позволяет обеспечить точную фокусировку луча на нанопоре и настройку мощности лазера. В то же время исследование зависимости влияния спектрального излучения на ионный транспорт недостаточно полно представлено в современных публикациях, хотя такой подход позволяет достичь заметного и стабильного увеличения проводимости нанопор.

В настоящей работе изучено влияние оптического излучения широкого спектрального диапазона и различной длины волны на транспортные характеристики тонких SiN-мембран с интегрированными единичными нанопорами.

Для получения образцов была использована методика создания нанопор в свободно подвешенной полупроводниковой мембране [11]. На начальном этапе необходимо сформировать полупроводниковую мембрану в кремниевой подложке. Сначала слой SiO<sub>2</sub> толщиной 100 нм наносится на двухстороннюю полированную пластину Si(100) методом термического окисления. Далее на поверхности SiO<sub>2</sub> происходит рост слоя Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> толщиной 40 нм методом химического осаждения из паровой фазы под низким давлением (LPCVD). Затем с одной из сторон с помощью фотолитографии в слое Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

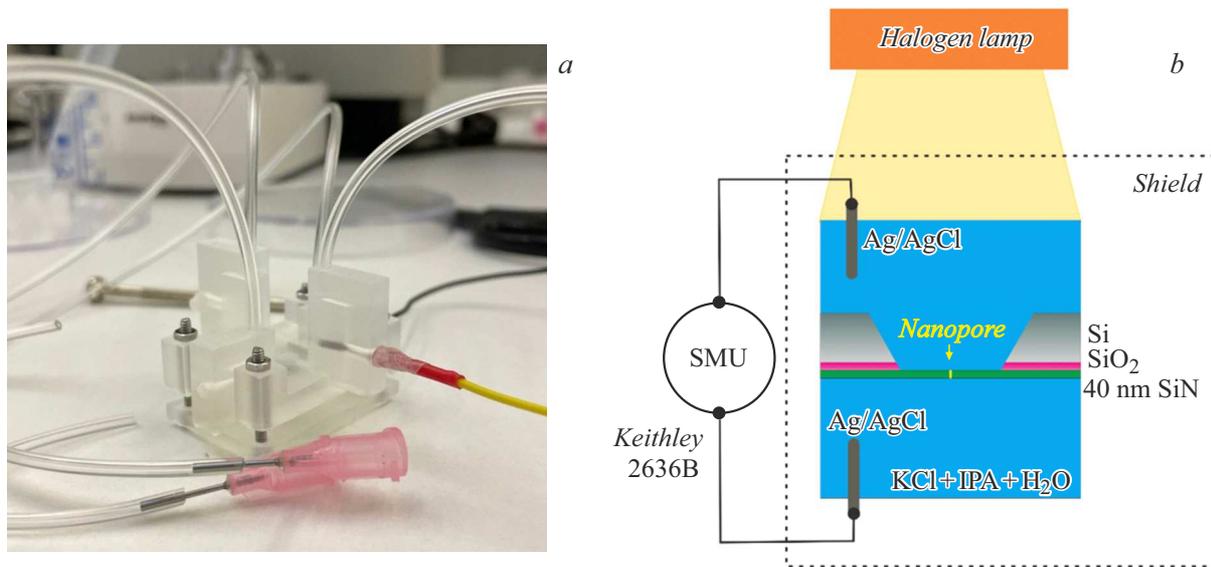


Рис. 1. *a* — измерительная ячейка с оптическим доступом; *b* — схема экспериментальной установки.

формируются рисунки маски для дальнейшего анизотропного травления кремниевой подложки. Использовался фоторезист AZ3027, нанесенный методом спинкоатинга и экспонированный согласно инструкции [12]. В результате на поверхности  $\text{Si}_x\text{N}_y$  получена маска со вскрытыми областями в форме квадратов. Для удаления „вскрытых“ окон из  $\text{Si}_x\text{N}_y$  использовалось плазмохимическое травление. Рабочим газом являлся  $\text{CF}_4$ . Далее было проведено жидкостное анизотропное травление кремниевой пластины в 20% КОН при температуре  $85^\circ\text{C}$ . Время травления составило 4 h. Маской для травления являлся  $\text{Si}_x\text{N}_y$ . В результате получается свободно подвешенная мембрана  $\text{Si}_x\text{N}_y$  толщиной 40 nm. Затем сфокусированным электронным пучком просвечивающего электронного микроскопа формируются единичные нанопоры диаметром  $\sim 5$  nm.

С помощью измерительной ячейки с оптическим доступом, изготовленной на 3D-принтере FormLabs с использованием прозрачного фотополимера (рис. 1, *a*), было исследовано влияние оптического излучения разной длины волны на транспортные свойства нанопор. Ячейка состоит из двух объемов для электролита, разделенных мембраной  $\text{Si}_x\text{N}_y$  с единичной нанопорой (рис. 1, *b*). Резервуары ячейки заполняли раствором электролита KCl с концентрацией 1 M, смешанным с изопропанолом (IPA) 1:1 для повышения смачиваемости. Ионная проводимость нанопоры изучалась путем измерения ионного тока в потенциостатическом режиме (0.3 V) с помощью источника-измерителя Keithley 2636B. Для измерений использовались электроды Ag/AgCl, рабочая поверхность которых обновлялась путем хлорирования серебряных проволок в 1 M растворе KCl. В процессе измерения собранная ячейка с установленной внутри мембраной с порой облучалась галогеновой лампой микроскопа Olympus U-LH100L-3 в широком спектральном

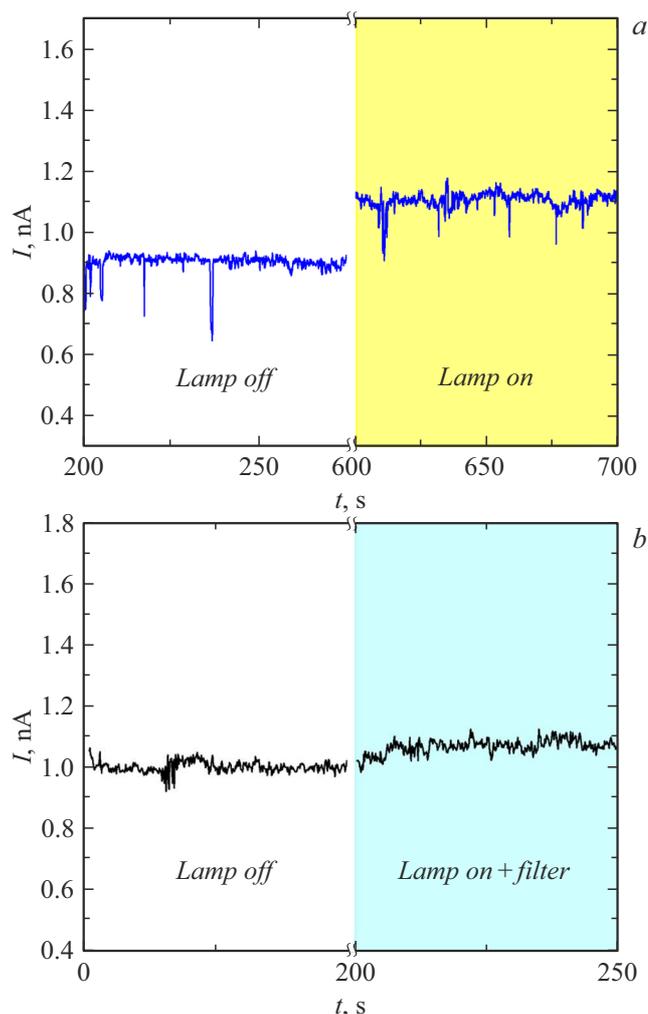
диапазоне (длина волны составила от 400 до 1000 nm) и с использованием оптических фильтров, которые пропускают в УФ- и ИК-диапазонах, а также в видимой части спектра.

При облучении образца в широком спектральном диапазоне наблюдалось значительное повышение тока на 24%, тем самым увеличивалась проводимость поры (рис. 2, *a*). Важно отметить, что со временем ток не спадает до первоначальных значений, а остается на стабильно высоком уровне. Подобный эффект можно объяснить повышением температуры, что обеспечивает увеличение переноса ионов.

Для того чтобы понять, влияет ли на проводимость нагрев или эффект фотоиндуцирован, были проведены эксперименты с использованием оптических фильтров, установленных между ячейкой и лампой.

При облучении в УФ-диапазоне (240–400 nm) и ИК-диапазоне (800–2900 nm) не было зарегистрировано изменения ионного тока. Однако именно на этих длинах волн ожидалось, что излучение будет вносить наибольший вклад в изменение проводимости за счет нагрева. При использовании УФ-фильтра (240–400 nm) не было зарегистрировано изменения ионного тока, так как измерительная ячейка сделана из фотоотверждаемого пластика, который поглощает в УФ-диапазоне. Также с помощью ИК-фильтра (800–2900 nm) мы выделили спектр от 800 nm и выше, так как в этом спектральном диапазоне нитрид кремния имеет определенное поглощение и ожидалось нагрев и последующее повышение тока. Отсутствие ожидаемого эффекта предположительно связано с отсутствием нагрева системы и наличием фотоиндуцированного эффекта.

Для того чтобы отсеять ИК- и УФ-диапазоны галогенной лампы, были использованы фильтры, пропускающие в видимой части спектра (350–750 nm). Подобное



**Рис. 2.** Зависимости тока от времени при облучении образца в широком спектральном диапазоне (а) и в видимой части спектра (350–750 nm) (b).

воздействие привело к увеличению стабильного уровня тока на 8% (рис. 2, b). Фильтры приводят к ослаблению интенсивности светового потока, поэтому при их использовании наблюдался более низкий рост тока, чем при облучении в широком спектральном диапазоне.

Дополнительно влияние излучения на температуру внутри ячейки исследовалось с помощью термопары, подключенной к мультиметру. Термопара была установлена вместо электрода Ag/AgCl в нижнем объеме ячейки. За 15 мин освещения ячейки галогенной лампой температура выросла с 24.4 до 28.3°C. Такой рост температуры свидетельствует о том, что облучение светом в широком спектральном диапазоне не приводит к значительному нагреву системы.

Таким образом, регистрируя рост тока при облучении в видимой части спектра и наблюдая малый нагрев системы, можно сделать вывод, что фотоиндуцированное изменение поверхностных состояний поры оказывает большее воздействие на транспорт, чем нагрев.

Полученные результаты могут найти широкое применение в области создания биосенсоров нового поколения. Управление транспортными характеристиками с помощью внешнего воздействия, а именно оптического излучения, позволяет повысить эффективность нанопорых биосенсоров при безметочном анализе.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект 075-15-2021-1057).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Y. Zhao, M. Iarossi, A.F. De Fazio, J.-A. Huang, F. De Angelis, *ACS Photon.*, **9** (3), 730 (2022). DOI: 10.1021/acsp Photonics.1c01825
- [2] Y. Goto, R. Akahori, I. Yanagi, K. Takeda, J. Hum. Genet., **65** (1), 69 (2020). DOI: 10.1038/s10038-019-0655-8
- [3] A. Asandei, G. di Muccio, I. Schiopu, L. Mereuta, I.S. Dragomir, M. Chinappi, T. Luchian, *Small Meth.*, **4** (11), 1900595 (2020). DOI: 10.1002/smt.201900595
- [4] K. Lee, K.-B. Park, H.-J. Kim, J.-S. Yu, H. Chae, H.-M. Kim, K.-B. Kim, *Adv. Mater.*, **30** (42), 1704680 (2018). DOI: 10.1002/adma.201704680
- [5] R. Wu, Y. Wang, Z. Zhu, C. Yu, H. Li, B. Li, S. Dong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (8), 9482 (2021). DOI: 10.1021/acsaami.0c20359
- [6] L. Xue, H. Yamazaki, R. Ren, M. Wanunu, A.P. Ivanov, J.B. Edel, *Nat. Rev. Mater.*, **5** (12), 931 (2020). DOI: 10.1038/s41578-020-0229-6
- [7] T. Gilboa, A. Meller, *Analyst*, **140** (14), 4733 (2015). DOI: 10.1039/C4AN02388A
- [8] F. Nicoli, D. Verschuere, M. Klein, C. Dekker, M.P. Jonsson, *Nano Lett.*, **14** (12), 6917 (2014). DOI: 10.1021/nl503034j
- [9] N. Di Fiori, A. Squires, D. Bar, T. Gilboa, T.D. Moustakas, A. Meller, *Nat. Nanotechnol.*, **8** (12), 946 (2013). DOI: 10.1038/nnano.2013.221
- [10] J. Lu, Y. Jiang, P. Yu, W. Jiang, L. Mao, *Chem. Asian J.*, **17** (10), e202200158 (2022). DOI: 10.1002/asia.202200158
- [11] R. Hu, X. Tong, Q. Zhao, *Adv. Healthc. Mater.*, **9** (17), 2000933 (2020). DOI: 10.1002/adhm.202000933
- [12] J.A. Alfaro-Barrantes, M. Mastrangeli, D.J. Thoen, S. Visser, J. Bueno, J.J.A. Baselmans, P.M. Sarro, *J. Microelectromech. Syst.*, **30** (2), 253 (2021). DOI: 10.1109/JMEMS.2021.3049822