

08

Простая схема работы резистивного биосенсора на основе графена

© С.Ю. Давыдов¹, О.В. Посредник²¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lesya1976@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 октября 2024 г.

В окончательной редакции 2 декабря 2024 г.

Принято к публикации 2 декабря 2024 г.

В качестве биосенсора рассмотрен бесщелевой и щелевой графен, капсулированный полупроводниковой подложкой и биомолекулой-антителом Ab, в контакт с которым приводится тестируемая биомолекула-антиген Ag. Определены условия, при которых подключение Ag к Ab изменяет тип проводимости капсулированного графена. Процесс смены типа проводимости проиллюстрирован графически.

Ключевые слова: SiC-подложка, антитело (биорецептор), антиген (биомаркер).

DOI: 10.61011/PJTF.2025.07.60073.20170

В связи с ростом интереса к биосенсорам на основе графена [1–9] в работах [10,11] были предложены простые модели резистивного сенсора, в которых рассматривался однослойный (single-layer graphene, SLG) капсулированный графен, находящийся между двумя обкладками — массивной полупроводниковой подложкой и биомолекулой-антителом Ab (или биорецептором). Биомолекула-антиген Ag (или биомаркер), наличие которой требуется определить с помощью биосенсора, приводится в контакт с антителом, что вызывает изменение проводимости капсулированного графена (см. рис. 1 в [10], схемы реальных установок приведены в [5,7,12]). Работа [10] основана на предложенной ранее модели оборванных связей, описывающей адсорбцию макромолекулы на графене [13]; в работе [11] набор оборванных связей был заменен всего двумя связями: НОМО (higher occupied molecular orbital) и LUMO (lowest unoccupied molecular orbitals), что существенно упростило задачу. В настоящей работе на основе представлений [10,11,13] предлагается простейшая схема работы сенсора на базе графена, которую авторы постарались изложить, минимально прибегая к математике, используя графические иллюстрации.

Функция Грина $G(\omega, \mathbf{k})$ для SLG, заключенного между подложкой и антителом, имеет следующий вид [10]:

$$G^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \omega - \varepsilon_D - t f(\mathbf{k}) - \Lambda_{sub}(\omega) - \Lambda_{Ab}(\omega) + i(\Gamma_{sub}(\omega) + \Gamma_{Ab}(\omega)). \quad (1)$$

Здесь ω — энергетическая переменная, ε_D — энергия точки Дирака, t — энергия перескока (hopping energy) электрона между ближайшими атомами углерода графена, $f(\mathbf{k}) = \pm 3|\mathbf{k}|a/2$ — дисперсионная функция для SLG в низкоэнергетическом приближении, где a — расстояние между ближайшими соседями в графене, $\mathbf{k}$ — волновой вектор, отсчитываемый от точки Дирака. Функции наведенного об-

кладками уширения и сдвига уровней графена равны соответственно $\Gamma_{sub(Ab)}(\omega) = \pi V_{sub(Ab)}^2 \rho_{sub(Ab)}(\omega)$ — и $\Lambda_{sub(Ab)}(\omega) = (P/\pi) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' [\Gamma_{sub(Ab)}(\omega')/(\omega - \omega')]$, где $V_{sub(Ab)}$ — матричный элемент взаимодействия графена с подложкой (антителом), $\rho_{sub(Ab)}(\omega)$ — плотность состояний подложки (антитела), P — символ главного значения интеграла.

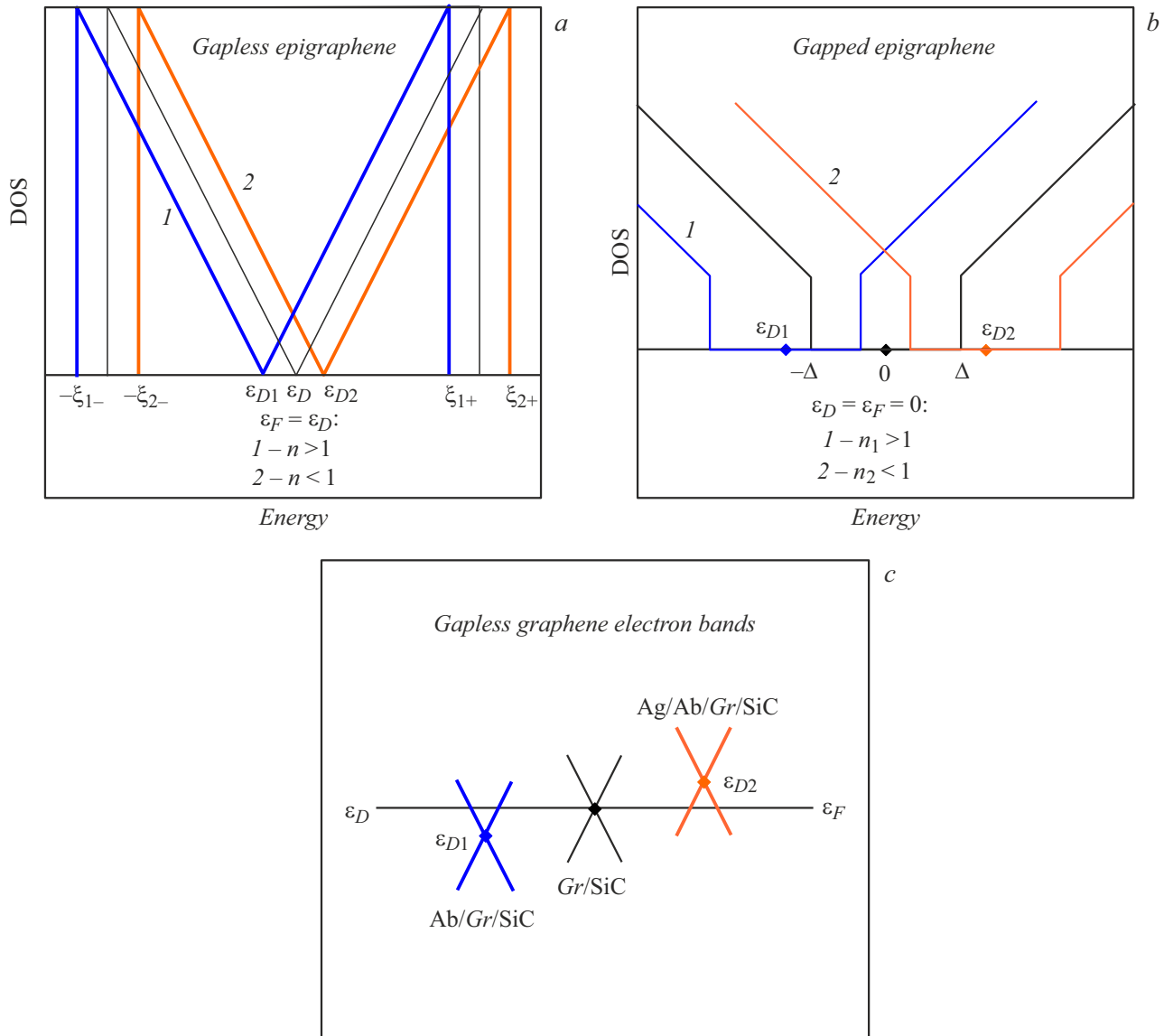
Для описания плотности состояний полупроводниковой подложки положим $\rho_{sub}(\omega) = \rho_s = \text{const}$ при $|\Omega| \geq E_g/2$ и 0 при $|\Omega| < E_g/2$, где $\Omega = \omega - \omega_0$, E_g — ширина запрещенной зоны подложки, центру которой соответствует энергия ω_0 (модель Халдейна–Андерсона [10]). Соответственно получаем $\Gamma_{sub}(\Omega) = \pi V_{sub}^2 \rho_{sub}(\omega)$ и $\Lambda_{sub}(\Omega) = \rho_s V_{sub}^2 \ln |(\Omega - E_g/2)/(\Omega + E_g/2)|$. Плотность состояний оборванных связей Ab можно представить в виде

$$\rho_{Ab}(\omega) = \sum_i N_i \rho_i(\Omega_i), \quad \rho_i(\Omega_i) = \gamma_i / (\pi(\Omega_i^2 + \gamma_i^2)),$$

где N_i — концентрация оборванных связей типа i с энергией ε_i ; $\Omega_i = \omega - \varepsilon_i$; $\gamma_i = \text{const}$ — собственная полуширина оборванной i -й связи [10]. Тогда имеем

$$\Gamma_{Ab}(\omega) = \pi \sum_i N_i V_i^2 \rho_i(\Omega_i), \quad \Lambda_{Ab}(\omega) = \sum_i N_i \lambda_i(\Omega), \quad \lambda_i(\Omega) = \frac{\Omega_i V_i^2}{\Omega_i^2 + \gamma_i^2}. \quad (2)$$

В дальнейшем будем рассматривать слабую связь капсулированного графена с обкладками, т.е. полагать $\Gamma_{sub(Ab)}(\omega) \ll t$. Пренебрегая, как и в [10], значениями $\Gamma_{sub(Ab)}(\omega)$ по сравнению с $\Lambda_{sub(Ab)}(\omega)$, плотность состояний $\rho_{\Delta}(\omega)$ капсулированного графена со щелью в энергетическом интервале $(-\Delta, \Delta)$ электронного спектра



Сдвиг модельных плотности состояний (a, b) и зонного спектра (c) эпитаксиального графена при приведении его в контакт с антителом Ab (1) и антителом Ab, взаимодействующим с антигеном Ag (2). Предполагается, что в исходном состоянии точка Дирака эпитаксиального графена ε_D совпадает с уровнем Ферми полупроводниковой подложки (модельный политип карбида кремния), так что переход заряда между субстратом и SLG отсутствует. На стадии 1 происходит переход электронов с Ab на эпитаксиальный графен, в результате чего получаем число заполнения атома углерода $n > 1$. На стадии 2 имеет место переход электронов с эпитаксиального графена на комплекс Ab+Ag, так что число заполнения атома углерода принимает значение $n < 1$. a — бесщелевой эпитаксиальный графен: $\varepsilon_{D1(D2)}$ — энергия точки Дирака на стадии 1 (2), нижняя и верхняя границы области сплошного спектра $\xi_{1\mp(2\mp)} = \varepsilon_{D1(D2)} \mp \xi$. b — щелевой эпитаксиальный графен: 2Δ — ширина щели, энергии дна валентной зоны и потолка зоны проводимости $R_{1\mp(2\mp)} = \varepsilon_{D1(D2)} \mp R$ в выбранном масштабе выходят за пределы рисунка. c — изменения исходного зонного спектра (средний рисунок) на стадиях 1 и 2, Gr — графен.

можно представить как

$$\rho_{\Delta}(\omega) = \begin{cases} \frac{2|w|}{\xi^2}, & R \geq |w| \geq \Delta, \\ 0, & |w| < \Delta, \quad |w| > R, \end{cases} \quad (3)$$

где $w = \omega - \varepsilon_D - \Lambda_{Ab}(\omega)$, $\varepsilon_D \approx \varepsilon_D^0 + \Lambda_{sub}(\varepsilon_D^0)$ — энергия точки Дирака однослойного эпитаксиального графена (ε_D^0 — точка Дирака свободного (free-standing) графена, $R = \sqrt{\Delta^2 + \xi^2}$, $\xi = \sqrt{2\pi\sqrt{3}t}$. Значения 2Δ в эпитаксиальном графене (эпитаксиальном графене) составляют ве-

личины порядка 0.1–0.3 eV [11]. При $\Delta = 0$ получаем плотность состояний бесщелевого эпитаксиального графена $\rho_0(\omega)$, имеющую характерную М-образную форму.

Исходя из режима слабой связи обкладки–графен приближенно положим $w \approx \omega - \varepsilon_D - \Lambda_0$, $\Lambda_{sum} = \Lambda_{Ab} + \Lambda_{Ag}$. При нулевой температуре число заполнения атома капсулированного графена равно $n_{\Delta} = \int_{-R}^{\varepsilon_F} \rho_{\Delta}(\omega) d\omega$, где ε_F — уровень Ферми. Будем считать, что положение уровня Ферми системы

задается массивной подложкой. На основе оценок для подложек, представляющих собой политипы SiC, получаем, что щель графена находится внутри запрещенной зоны политипов. Здесь мы не будем приводить аналитические выражения для n_Δ , а перейдем к обсуждению (см. рисунок).

На рисунке в предельно упрощенном виде представлена схема работы резистивного биосенсора. В исходном состоянии сенсор представляет собой SLG, сформированный на поверхности „модельного“ политипа SiC, у которого середина запрещенной зоны ω_0 совпадает с точкой Дирака эписграфена ε_D . Если при этом политип не допирован, т.е. $\varepsilon_F = \omega_0$ (здесь, как и в [5,10,11,13], считается, что положение уровня Ферми в структуре биосенсора диктуется SiC-подложкой), то вследствие равенства $\varepsilon_F = \omega_0 = \varepsilon_D$ переход заряда между подложкой и SLG отсутствует (случай $\omega_0 \neq \varepsilon_D$ рассмотрен в [10,11]). Это означает, что число заполнения атомов углерода эписграфена $n = 1$, а концентрация свободных носителей $\nu = (n - 1)/\bar{S}_i = 0$, где $\bar{S}_i$ — средняя площадь, приходящаяся на одну оборванную связь, так что диффузионный (не квантовый) ток через эписграфен отсутствует. В случае $n < 1$ эписграфен обладал бы дырочной проводимостью, при $n > 1$ — электронной проводимостью.

При приведении эписграфена в контакт с антителом (первая операция процесса работы сенсора) точка Дирака ε_D смещается в положение $\varepsilon_{D1} \approx \varepsilon_D + \Lambda_{Ab}$. При $\Lambda_{Ab} < 0$ такой сдвиг, изображенный на рисунке, *a*, ведет к переходу электронов с Ab на эписграфен, возрастанию числа заполнения ($n > 1$) и возникновению свободных электронов с концентрацией $\nu_e = (n - 1)/\bar{S}_i > 0$, дрейфовая проводимость $\sigma_1 = e\nu_e\mu_e$, где μ_e — подвижность электронов, e — величина элементарного заряда. Пусть теперь к Ab подключают антиген Ag, в результате чего точка Дирака ε_{D1} смещается в положение $\varepsilon_{D2} \approx \varepsilon_{D1} + \Lambda_{Ag}$. Если $\Lambda_{Ag} > |\Lambda_{Ab}|$ (сдвиг от внесения Ag превышает сдвиг от Ab), то точка Дирака сдвигается вверх по шкале энергий, что для бесщелевого графена изображено на рисунке, *a*. Такой сдвиг эквивалентен убыли числа заполнения n вследствие оттока электронов с эписграфена в комплекс Ab+Ag. В результате возникает дырочная проводимость $\sigma_h = e\nu_h\mu_h$ с плотностью дырок $\nu_h = (1 - n)/\bar{S}_i > 0$, где μ_h — подвижность дырок. Более точные оценки приведены в [10].

До сих пор мы рассматривали бесщелевой эписграфен. В случае щелевого эписграфена (см. рисунок, *b*) при подключении антитела Ab к эписграфену для создания свободных электронов требуется сдвиг $\Lambda_{Ab} < 0$ и $|\Lambda_{Ab}| > \Delta$, где Δ , как и выше, полуширина щели. При последующем подключении Ag к Ab появление свободных дырок возможно только при $\Lambda_{Ag} > 2\Delta$. Таким образом, наличие щели ужесточает условие смены типа проводимости при операциях с биосенсором, т.е. понижает его чувствительность. Однако следует отметить, что наличие локальных уровней в щели смягчает приведенные выше условия (здесь мы этот случай не

рассматриваем). Подчеркнем также, что точно таким же образом можно рассмотреть процесс, когда Ab создает в эписграфене дырочную проводимость, а последующее добавление Ag — электронную. Воспользовавшись формулой (3) для $\varepsilon_F = \varepsilon_D = 0$, легко показать, что $\Delta n = 1 - 2\Lambda(R - \Delta)/\xi^2$. Поскольку $\Delta \sim 0.2\text{--}0.3\text{ eV}$ и $\xi \sim 10\text{ eV}$, для наших оценок можно положить $\Delta = 0$ и $R = \xi$. На стадии 1, когда $\Lambda \equiv \Lambda_{Ab} < 0$, получаем $n_\Delta > 1$, на стадии 2, когда $\Lambda \equiv \Lambda_{Ag} > 0$, имеем $n_\Delta < 1$. Представим концентрацию носителей в виде $\nu = \Theta(n - 1)/S_1$, где $S_1 = 3\sqrt{3}a^2/4$ — площадь, приходящаяся на один атом графена, $\Theta = S_1/\bar{S}_i$ — концентрация оборванных связей Ab. Тогда при $\Lambda/\xi \sim 0.1$ и $\Theta \sim 10^{-2}$ получаем $\nu \sim 5 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$.

Таким образом, согласно предлагаемой схеме, нужно измерить текущий через графен ток последовательно для структур Gr/SiC, Ab/Gr/SiC, Ag/Ab/Gr/SiC и по возможности добиться условий, при которых в исходном состоянии в эписграфене ток отсутствует, а в двух последних структурах обусловлен противоположными по знаку носителями. В общем случае смена типа проводимости в сенсоре возможна, когда Ab является по отношению к эписграфену донором (акцептором), а комплекс (Ab+Ag), наоборот, акцептором (донором) (см. рисунок, *c*). При этом связь молекул Ab и Ag должна быть достаточно сильной (т.е. ковалентной связью по де Женну, см. подробнее [14]).

Финансирование работы

С.Ю. Давыдов признателен РНФ за финансовую поддержку (грант 22-12-00134).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Bai, T. Xu, X. Zhang, *Micromachines*, **11**, 60 (2020). DOI: 10.3390/mi11010060
- [2] M. Coroş, S. Pruneanu, R.-I. Stefan-van Staden, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 037528 (2020). DOI: 10.1149/2.0282003JES
- [3] V. Nanesh, N. Lee, *Sensors*, **21**, 1109 (2021). DOI: 10.3390/s21041109
- [4] Laxmia, B. Mahapatra, R.V. Krishna, P.K. Patel, *AIP Conf. Proc.*, **2327**, 020011 (2021). DOI: 10.1063/5.0039650
- [5] A.A. Lebedev, S.Yu. Davydov, I.A. Elisseyev, A.D. Roenkov, O. Avdeev, S.P. Lebedev, Y. Makarov, M. Puzyk, S. Klotchenko, A.S. Usikov, *Materials*, **14**, 590 (2021). DOI: 10.3390/ma14030590
- [6] S. Wang, X. Qi, D. Hao, R. Moro, Y. Ma, L. Ma, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 027509 (2022). DOI: 10.1149/1945-7111/ac4f24

- [7] С.В. Воробьев, С.Н. Янишевский, А.Ю. Емелин, А.А. Лебедев, С.П. Лебедев, Ю.Н. Макаров, А.С. Усиков, С.А. Клотченко, А.В. Васин, Клиническая лабораторная диагностика, **67** (1), 5 (2022).
- [8] N. Chandrasekar, R. Balaji, R.S. Perala, N. Zulkarnine, N. Humaidi, K. Shanmugam, Y.-C. Liao, M.T. Hwang, S. Govindaraju, Biosensors, **13** (3), 307 (2023). DOI: 10.3390/bios13030307
- [9] R. Goodrum, H. Weldekidan, H. Li, A.K. Mohanty, M. Misra, Adv. Ind. Eng. Polymer Res., **7**, 37 (2024). DOI: 10.1016/j.aiepr.2023.03.001
- [10] С.Ю. Давыдов, ФТТ, **66** (2), 306 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57256.251 [S.Yu. Davydov, Phys. Solid State, **66** (2), 293 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.02.57928.251].
- [11] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник, ЖТФ, **95** (3), 560 (2025).
- [12] N.M. Shmidt, E.I. Shabunina, E.V. Gushchina, V.N. Petrov, I.A. Eliseyev, S.P. Lebedev, S.I. Priobrazhenskii, E.M. Tanklevskaya, M.V. Puzyk, A.D. Roenkov, A.S. Usikov, A.A. Lebedev, Materials, **16**, 5628 (2023). DOI: 10.3390/ma16165628
- [13] С.Ю. Давыдов, ФТТ, **64** (12), 2050 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53661.452 [S.Yu. Davydov, Phys. Solid State, **64** (12), 2018 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.12.54400.452].
- [14] С.Ю. Давыдов, ФТТ, **66** (8), 1450 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58615.91 [S.Yu. Davydov, Phys. Solid State, **66** (8), 1390 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.08.59066.91].