

08 Исследование транспортных свойств графена, используемого для детектирования маркеров болезни Альцгеймера

© С.Ю. Приображенский^{1,2}, Д.С. Полоскин¹, Г.А. Оганесян¹, Е.В. Гущина¹, А.Д. Роенков³, С.П. Лебедев¹, А.А. Лебедев¹, А.В. Зубов¹, А.Н. Смирнов¹, И.А. Елисеев¹, Е.И. Шабунина¹, А.А. Воробьев⁴, А.Ю. Плеханов⁵, М.В. Пузык⁶, Н.М. Шмидт¹, А.С. Усиков³, С.В. Воробьев⁷

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

³ ООО „Группа компаний „Нитридные кристаллы“, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Алферовский университет, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Научно-исследовательский институт гриппа им. А.А. Смородинцева Минздрава России, Санкт-Петербург, Россия

⁶ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

⁷ Национальный медицинский исследовательский центр им. В.А. Алмазова Минздрава России, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: natalia.shmidt@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 22 января 2026 г.

В окончательной редакции 19 мая 2026 г.

Принято к публикации 19 мая 2026 г.

Методом Ван-дер-Пау исследованы транспортные свойства пленок графена, полученных термическим разложением Si-границы подложки карбида кремния. Показана необходимость контроля транспортных свойств исходного графена для выявления модификаций графена p -типа с нестабильными свойствами, которые проявляются в сложной динамике подвижности и концентрации носителей заряда в интервале температур 77–300 К в темноте и при освещении, а также в невоспроизводимости значений этих параметров. Графен n -типа с проверенными транспортными свойствами свободен от этих особенностей и может быть основой биосенсоров для детектирования маркеров болезни Альцгеймера.

Ключевые слова: графен, карбид кремния, транспортные свойства, биосенсоры на основе графена.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.16.63428.20632

В многочисленных исследованиях зарубежных авторов, а также нашего авторского коллектива [1–5] в лабораторных условиях была показана перспективность применения биосенсоров на основе графена для детектирования маркеров (β -амилоиды и τ -протеины) болезни Альцгеймера (БА). Благодаря уникальным свойствам графена удастся регистрировать предельно низкие значения концентрации 10^{-14} г/мл маркеров БА, недоступные известным методам диагностики, таким как магнитно-резонансная томография, электроэнцефалография и компьютерная томография. Однако оказалось, что этого недостаточно для решения социально значимой проблемы раннего выявления болезни Альцгеймера у широких слоев населения, т. е. в условиях клиники [4,5]. Сложилось мнение, что основными препятствиями для решения этой проблемы являются низкая воспроизводимость и нестабильность параметров графена в биосенсорах независимо от способа его получения.

Следует отметить, что детектирование маркеров БА биосенсорами на основе графена осуществляется по изменению проводимости графена при их адсорбции на его поверхности. При этом известно многообразие nanoорганизации поверхности графена и его зонной структуры (от типичной для полуметалла до полупроводника). Однако количество опубликованных работ по исследованию транспортных свойств графена, предназначенного для получения биосенсоров, ограни-

чено. Представляется, что отсутствие таких данных не позволяет охарактеризовать в полной мере свойства исходного графена и тем более судить о стабильности его свойств.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальном обнаружении проявлений нестабильности транспортных свойств графена, выяснении возможных причин этого явления и детектировании маркеров БА биосенсорами на основе графена.

Слои графена были сформированы на полуизолирующих подложках 4H-SiC термическим разложением Si-границы (0001). Структурная диагностика полученных слоев проводилась методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Данные КРС по свойствам графена, исследованного в настоящей работе, и методика КРС опубликованы ранее в [6]. Согласно этим данным, графен преимущественно однослойный с небольшим количеством двухслойных включений (15–20%).

Из пластин графен/SiC формировались два типа образцов.

1. Квадратные образцы размером 5×5 мм с четырьмя омическими контактами Ti/Au по углам для исследования транспортных свойств исходного графена (подвижность и концентрация носителей заряда, тип проводимости) методом Ван-дер-Пау в магнитном поле 4000 Ое. Омические контакты формировали путем на-

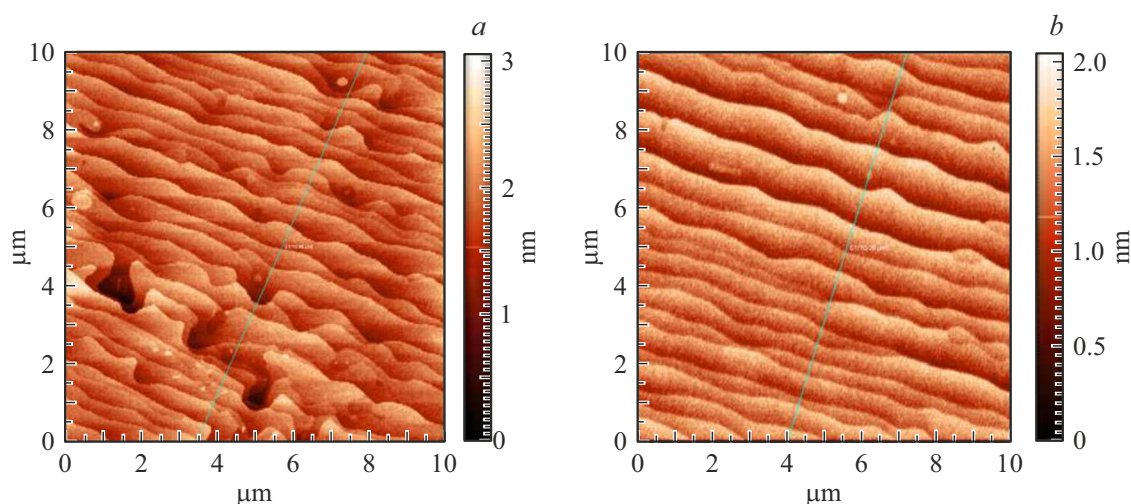


Рис. 1. АСМ-топография поверхности графена в поле $10 \times 10 \mu\text{m}$. *a* — графен *p*-типа проводимости. Дефекты подложки в форме больших темных углублений распределены неоднородно, показано максимальное количество наблюдаемых дефектов. *b* — графен *n*-типа проводимости.

пыления электронным лучом в высоком вакууме Ti/Au ($2 \text{ nm}/200 \text{ nm}$).

2. Чипы графен/SiC размером $1 \times 2 \text{ mm}$ с двумя контактами для биосенсорных экспериментов.

На чипах исследовались вольт-амперные характеристики, измеренные с помощью установки KEITHLEY 6487 [1]. Морфология поверхности контролировалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Доля двуслойного графена определялась из распределения потенциала поверхности образца, измеренного методом кельвин-зондовой силовой микроскопии [1]. Все зондовые исследования проводились на микроскопе NTegra-Aura (NT-MDT, Россия).

Исследования транспортных свойств графена методом Ван-дер-Пау показали, что в одних и тех же условиях формируется графен разного типа проводимости. Выяснено, что появление *p*-типа проводимости происходит на подложках с локальными неоднородно распределенными по пластине карбида кремния микродефектами (рис. 1, *a*). Темные углубления на АСМ-изображениях выявляют дефекты подложки, так как их глубина больше толщины буферного слоя. Такие локальные дефекты могут приводить к неоднородному распределению микронапряжений в графене и формированию дефектов в нем. На пластинах без таких дефектов (рис. 1, *b*) формируется графен *n*-типа проводимости. Замечено, что увеличение доли двуслойного графена от 1 до 40% не влияет на появление *p*-типа проводимости.

Методом Ван-дер-Пау в образцах графен/SiC размером $5 \times 5 \text{ mm}$, вырезанных из разных пластин, с графеном *n*- и *p*-типа проводимости исследованы концентрация и подвижность носителей заряда в интервале температур $77\text{--}275 \text{ K}$. Значения подвижности электронов в графене *n*-типа имеют разброс от 625 до $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при 275 K (рис. 2, *a*). При этих

измерениях графен не находился в контакте с растворами, как это происходит в случае биосенсоров. Вид температурной зависимости подвижности для графена *n*-типа (кривые 1 и 2 на рис. 2, *a*) подобен зависимостям, приведенным в литературе [7]. При этом зависимости на рис. 2, *a* как для образца EG541b, так и для образца EG542b совпадают при охлаждении от 275 до 77 K и при обратном нагреве от 77 до 275 K . При исследовании температурных зависимостей использовался высокоточный датчик на основе германия, обеспечивающий точность измерения температуры от 6 до 275 K .

В графене *p*-типа разброс значений подвижности от образца к образцу существенно выше (от 160 до $800 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при 275 K), и меньшее число образцов имеет максимальную подвижность. Кроме того, наблюдаются различные виды нестабильности транспортных свойств графена. В частности, наблюдалось несоответствие температурных зависимостей подвижности носителей заряда, измеренных при нагреве и охлаждении, с изменением типа проводимости. На рис. 2, *b* приведен фрагмент такой температурной зависимости в диапазоне температур $50\text{--}143 \text{ K}$, демонстрирующий смену типа проводимости. Смене типа проводимости предшествовало снижение подвижности носителей заряда, вызванное рассеянием на ионизированных примесях, концентрация которых возросла, вероятно в результате адсорбции паров воды на графене [8] и взаимодействия с дефектами ловушечного типа в графене. При этом повторное охлаждение и нагрев не приводят к изменению *n*-типа проводимости. На части образцов с графеном *p*-типа проявилась неоднородность графена по значениям подвижности (в 2 раза) по парам контактов, а также по парам контактов наблюдался разный тип проводимости.

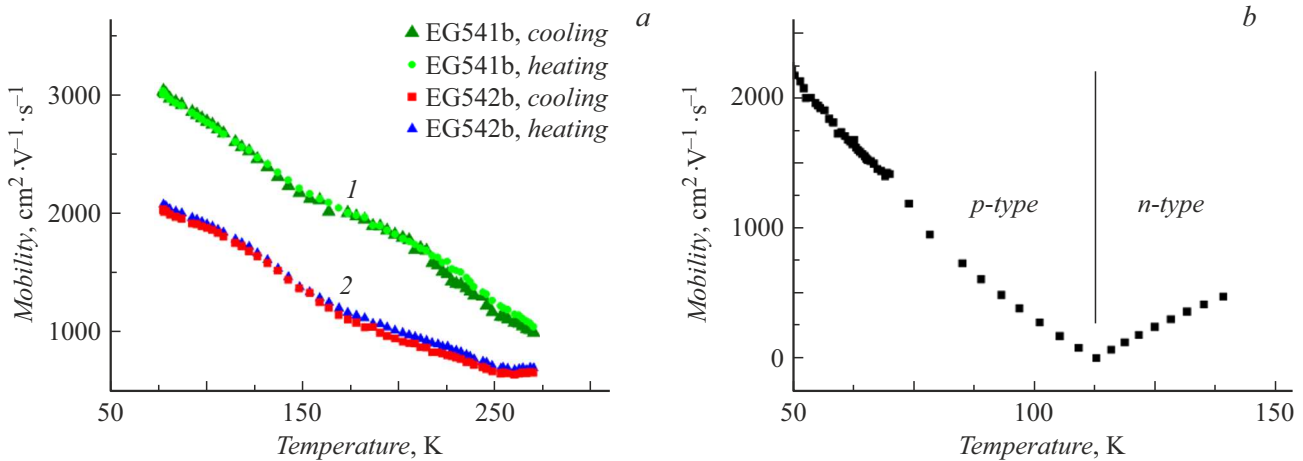


Рис. 2. Температурные зависимости подвижности носителей заряда в слоях графена. *a* — графен *n*-типа проводимости для образцов EG541b (1) и EG542b (2). Концентрация носителей заряда в образце EG542b в 2.5 раза больше. *b* — графен *p*-типа проводимости, измеренный в диапазоне 6–275 К, образец EG484а. Показан фрагмент температурной зависимости при нагреве образца в диапазоне температур 50–143 К, в котором происходила смена типа проводимости.

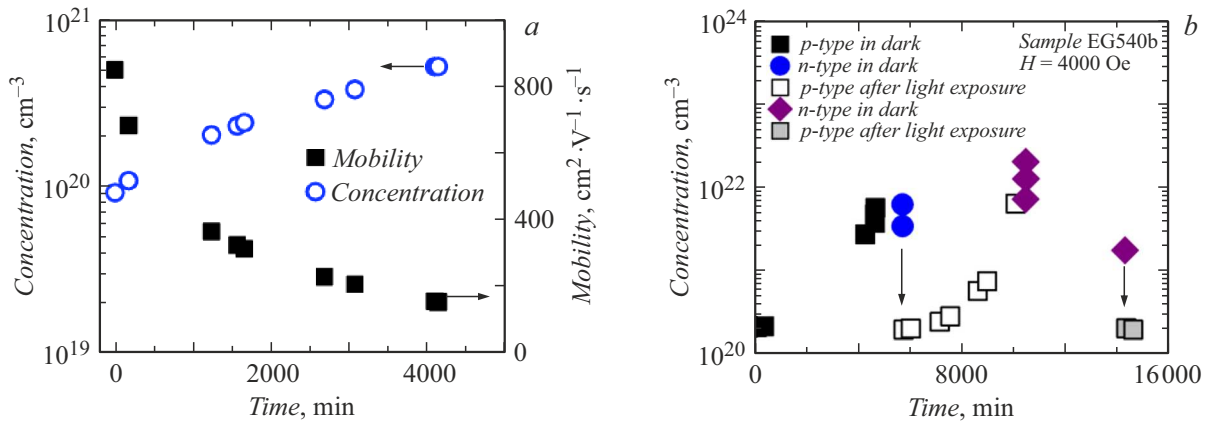


Рис. 3. Временная нестабильность транспортных свойств графена *p*-типа проводимости. *a* — изменения концентрации дырок (кружки) и подвижности (квадраты) в темноте; *b* — изменение *p*-типа проводимости в темноте и при освещении: квадраты — *p*-тип проводимости, кружки и ромбы — *n*-тип проводимости.

Неоднозначность по типу проводимости наблюдали и в графене, полученном методом CVD [9]. Она вызвана тем, что неоднородная адсорбция биомолекул модулирует плотность носителей заряда, тем самым вызывая множественные локальные *p*–*n*-переходы в графеновом канале [9], причем эти неоднородности свойств графена наблюдали уже на биосенсорах по неоднородностям их характеристик и по разбросу значений величины потенциала Дирака. Функционализация поверхности графена также дает разброс (сдвиг) по потенциалу Дирака [10].

На отдельных чипах с графеном *p*-типа при 300 К наблюдалась нестабильность параметров во время измерений (рис. 3). При выдержке в темноте в измерительной установке без магнитного поля в течение нескольких дней наблюдался рост концентрации дырок на порядок (кружки на рис. 3, *a*) с одновременным падением подвижности (квадраты на рис. 3, *a*). После выдержки

в течение 4500 min образец извлекли из установки и произошла его засветка белым светом (комнатное освещение). Значения концентрации и подвижности дырок возвратились к исходным (до выдержки в темноте). Влияния интенсивности света на наблюдаемые явления не обнаружено.

Увеличение времени выдержки в темноте на образцах *p*-типа проводимости с подобными нестабильностями выявило после 5000 min резкий переход к *n*-типу проводимости (кружки на рис. 3, *b*). При этом концентрация электронов за последующие 60 min заметно упала, а освещение комнатным светом (показано стрелкой) привело к возвращению *p*-типа проводимости и исходной концентрации дырок до выдержки в темноте (светлые квадраты на рис. 3, *b*).

После повторного помещения в темноту *p*-тип и концентрация дырок в первый час сохранялись, а затем

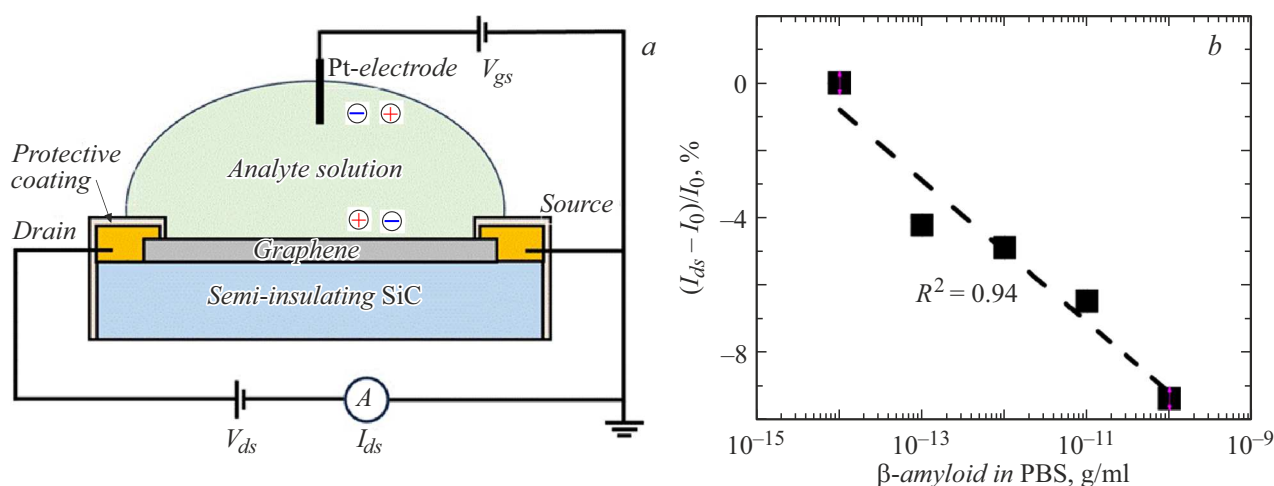


Рис. 4. Детектирование β -амилоида, разведенного в фосфатно-солевом буферном растворе, графеновым сенсором на основе чипов графен/SiC с антителами (антибета) на поверхности графена. *a* — общая схема измерения; *b* — относительное изменение тока через сенсор EG475-E6 (отклик сенсора, $(I_{ds} - I_0)/I_0$) в зависимости от концентрации β -амилоида в фосфатно-солевом буферном растворе (PBS). $V_{ds} = 120$ mV, $V_{gs} = +0.8$ V. I_0 — ток сенсора при минимальной концентрации β -амилоида. Штриховая линия показывает аппроксимацию экспериментальных данных логарифмической зависимостью с параметром $R^2 = 0.94$.

концентрация дырок росла в течение 5000 min (светлые квадраты на рис. 3, *b*). После этого на $\sim 10\,000$ -й минуте снова произошла смена проводимости на n -тип (ромбы на рис. 3, *b*). При этом также наблюдалось падение концентрации электронов с ростом времени выдержки в темноте, а при засветке комнатным светом (показано стрелкой) возвращение p -типа проводимости и исходной концентрации дырок (серые квадраты на рис. 3, *b*). Представляется, что наблюдаемые проявления замороженной фотопроводимости вызваны присутствием дефектов ловушечного типа, возникших в графене, выращенном на дефектных подложках карбида кремния. Это явление осложнено особенностями зонной структуры графена, имеющей точки пересечения зоны проводимости и валентной зоны (точка Дирака), в которых возможен переход от n - к p -типу проводимости при изменении потенциала Дирака. Выброс носителей с ловушек сопровождается ростом концентрации заряженных ионов и изменением поверхностного потенциала и потенциала Дирака. Заметим, что при проведении контроля параметров графена методом КРС спектры КРС возбуждаются лазером. Поэтому при исследовании графена данным методом невозможно полностью избежать засветки образца как в ультрафиолетовой, так и в видимой области спектра при фокусировке под микроскопом. Таким образом, контроль воспроизводимости и стабильности свойств исходного графена методом КРС затруднен.

Подобные эффекты изменения типа проводимости графена наблюдали в полевых транзисторах на основе графена с затвором в виде атомарного слоя Al_2O_3 [11]. Взаимодействие носителей заряда с заряженными центрами (ловушками) на интерфейсе графен–затвор сопровождалось изменением типа проводимости графена. Дополнительно процессы адсорбции и десорбции паров

воды из окружающей атмосферы при измерении температурных зависимостей активнее происходят в более дефектном графене, сформированном на подложках с дефектами. При этом известно, что адсорбция паров воды на графене сопровождается появлением p -типа проводимости [8]. Следует отметить, что динамическое поведение, в частности изменение резистивных свойств графена на определенное время, наблюдали ранее на низкоразмерных материалах, таких как графен и его производные [8,12].

Исследование транспортных свойств графена позволяет выявить пластины с температурной и временной нестабильностью свойств, приводящие к ошибкам при детектировании маркеров. Температурная нестабильность выявляет дефектный графен с повышенной адсорбцией паров воды, что может проявиться и при 300 K в помещениях с повышенной влажностью. Произвольная смена типа проводимости графена недопустима при детектировании разноименно заряженных маркеров БА. В исходном графене n -типа проводимости, полученном термическим разложением поверхности подложки карбида кремния, как подтверждено методом Ван-дер-Пау, описанных выше нестабильностей не наблюдается.

На чипах графен/SiC, изготовленных из стабильных пластин, в режиме сенсора на основе полевого транзистора, схема которого представлена на рис. 4, *a*, были определены зависимости сигнала биосенсора от концентрации биомаркеров БА (β -амилоида), разведенных в фосфатно-солевом буферном растворе (рис. 4, *b*). Эксперименты проводились в сотрудничестве с НИИ гриппа им. А.А. Смородинцева и НМИЦ им. В.А. Алмазова (Санкт-Петербург). Показана возможность детектирования белка β -амилоида в фосфатно-солевом буферном растворе с концентрацией до $1 \cdot 10^{-14}$ g/ml и даже ниже.

Полученные характеристики биосенсоров по своей чувствительности не уступают данным, опубликованным ранее [2,4].

Проведенные исследования показали, что одной из причин нестабильности и невоспроизводимости параметров биосенсоров является неполный контроль исходного графена, отличающегося многообразием форм его нанорганizations и, как следствие, зонной структуры. При этом широко используемый и удобный метод структурной диагностики графеновых слоев — спектроскопия КРС — не позволяет выявить в полной мере невоспроизводимость и нестабильность свойств графена. Благодаря высокой чувствительности транспортных свойств графена к процессам адсорбции любое электронное возмущение, возникающее в результате связывания любых заряженных молекул в анализируемом растворе на поверхности графена в сенсоре, может привести к значительным изменениям проводимости графена в биосенсоре. Показано, что дополнительный контроль транспортных свойств исходного графена наряду с КРС и АСМ позволяет выявить графен с нестабильными и невоспроизводимыми свойствами до формирования биосенсоров. Кроме того, такой контроль позволит определить условия получения графена с воспроизводимой зонной структурой, сформулировать критерии качества графена для биосенсорки и решить проблему ранней диагностики болезни Альцгеймера в клинических условиях.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.M. Shmidt, A.S. Usikov, E.I. Shabunina, A.V. Nashchekin, E.V. Gushchina, I.A. Eliseev, 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). DOI: 10.3390/bios12010008
- [2] I. Shteplyuk, F. Giannazzo, R. Yakimova, *Appl. Sci.*, **11** (13), 5784 (2021). DOI: 10.3390/app11135784
- [3] Н.М. Шмидт, А.С. Усиков, С.В. Воробьев, А.Ю. Плеханов, И.К. Терновых, А.Д. Роенков, М.В. Пузык, Е.И. Шабунина, Е.В. Гущина, С.П. Лебедев, А.А. Лебедев, А.Н. Смирнов, С.Ю. Приображенский, Е.М. Танклевская, *Письма в ЖТФ*, **51** (3), 13 (2025). DOI: 10.61011/PJTF.2025.03.59813.20091 [N.M. Shmidt, A.S. Usikov, S.V. Vorobyev, A.Yu. Plekhanov, I.K. Ternovych, A.D. Roenkov, M.V. Puzyk, E.I. Shabunina, E.V. Gushchina, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, A.N. Smirnov, S.Yu. Priobrazhensky, E.M. Tanklevskaya, *Tech. Phys. Lett.*, **51** (2), 11 (2025). DOI: 10.61011/TPL.2025.02.60621.20091].
- [4] M. Sun, C. Zhang, S. Lu, S. Mahmood, J. Wang, C. Sun, J. Pang, L. Han, H. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, **34** (44), 2405471 (2024). DOI: 10.1002/adfm.202405471
- [5] A. Béraud, M. Sauvage, C.M. Bazán, M. Tie, A. Bencherifa, D. Bouilly, *Analyst*, **146** (2), 403 (2021). DOI: 10.1039/D0AN01661F
- [6] A.A. Lebedev, N.M. Shmidt, E.I. Shabunina, A.V. Nashchekin, E.V. Gushchina, V.N. Petrov, I.A. Eliseev, S.P. Lebedev, S.Iu. Priobrazhenskii, E.M. Tanklevskaya, M.V. Puzyk, A.D. Roenkov, A.S. Usikov, S.A. Klotchenko, A.V. Vasin, A.Yu. Plehanov, V.A. Golyashov, O.E. Tereshchenko, *Key Eng. Mater.*, **984**, 23 (2024). DOI: 10.4028/p-r3BQ9j
- [7] W.A. Norimatsu, *Materials*, **16**, 7668 (2023). DOI: 10.3390/ma16247668
- [8] Y. Xiao, Y.X. Pang, Y. Yan, P. Qian, H. Zhao, S. Manickam, T. Wu, C.H. Pang, *Adv. Sci.*, **10** (9), 2205292 (2023). DOI: 10.1002/advs.202205292
- [9] S. Ushiba, T. Nakano, H.K. Sato, H. Imamura, S. Tani, M. Kimura, K. Matsumoto, *APL Electron. Dev.*, **1** (3), 036126 (2025). DOI: 10.1063/5.0287607
- [10] M. Andoy, M.S. Filipiak, D. Vetter, O. Gutierrez-Sanz, A. Tarasov, *Adv. Mater. Technol.*, **3** (12), 1800186 (2018). DOI: 10.1002/admt.201800186
- [11] S. Peng, Z. Jin, Y. Yao, X. Huang, D. Zhang, J. Niu, J. Shi, Y. Zhang, G. Yu, *Adv. Electron. Mater.*, **6**, 2000496 (2020). DOI: 10.1002/aelm.202000496
- [12] Г.Н. Панин, О.О. Капитанова, *Успехи прикладной физики*, **12** (5), 448 (2024). https://advance.orion-ir.ru/UPF-24/5/UPF-12-5-448_RU.pdf