

© A. B. Гога¹, Б. В. Ронишенко², А. А. Позняк¹, В. В. Шманай²

¹ Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь

² Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск,
Республика Беларусь

Оптический биосенсор на основе наноструктурированных анодных оксидов ниобия и тантала

Введение

2D фотонные кристаллы (ФК), представленные массивами наностолбиков, помимо очевидных применений в интегральной фотонике и оптоэлектронике, могут быть использованы в «label-free»-анализе в качестве основы биосенсора с определенными оптическими свойствами. Принцип работы таких ФК заключается в смещении положения пика отражения при заполнении средой, содержащей биомолекулы, пространства между наностолбиками, что приводит к изменению показателя преломления в межстолбиковом пространстве [1, 2]. Как правило, такие ФК представлены наностолбиками кремния и его диоксида, полученных с использованием технологии фотолитографии, что приводит к удорожанию технологии. Альтернативой фотолитографии, может быть использование самоорганизованных систем в качестве шаблона ФК. В качестве такого шаблона отлично выступает матрица пористого анодного оксида алюминия (АОА), при заполнении пор которого формируется инвертированная матрица, которая является 2D ФК. Инвертированные матрицы могут быть представлены анодными наноструктурированными оксидами вентильных металлов ниобия и тантала, сформированными анодированием двухслойных систем Al/Nb и Al/Ta. Уже исследованы оптические свойства таких систем, обладающих исключитель-

ной термической стабильностью и химической инертностью. Для оптимизации морфологических и оптических свойств биосенсоров на их основе удобно использовать оптическое FDTD моделирование, что позволит снизить экспериментальные издержки при подборе оптимальных параметров ФК. ФК на основе наноструктурированного анодного оксида ниобия обладает достаточным соответствием результатов оптического моделирования и свойств реальных структур [3]. Путем оптического моделирования показана возможность использования ФК на основе массива наностолбиков оксида ниобия в качестве оптического биосенсора биотина-стрептавидина [4, 5]. Для выбранной морфологии ФК выявлено, что пик отражения смешается в длинноволновую область вплоть до 40 нм относительно пика отражения ФК, не заполненного биосредой.

Таким образом, целью настоящей работы является формирование наноструктурированного оксида тантала (НОТ) путём анодирования двухслойной системы Al/Ta, исследование морфологии и оптических свойств, а также оптическое моделирование свойств ФК на основе наноструктурированных анодных оксидов ниобия и тантала в качестве биосенсора биотина-стрептавидина и глюкозы.

Экспериментальная часть

Исходные образцы представляли собой двухслойную тонкопленочную систему Ta (снизу) 50 нм и Al (сверху) 800 нм, сформированную магнетронными напылением на стеклянных подложках с размерами $2 \times 2 \text{ см}^2$. Процессы анодирования проводились в двухэлектродной стеклянной электрохимической ячейке при постоянном перемешивании с начальной температурой электролита 20 °C. Предварительно проводили защиту мениска плотным анодированием в 1 % водном растворе лимонной кислоты до напряжения 120 В при постоянной плотности тока $1 \text{ МА} \cdot \text{см}^{-2}$. Площадь мениска составила $1 \times 2 \text{ см}^2$. Пористое анодирование слоя алюминия проводили при постоянном анодном напряжении 30 В в 0.4 M водном растворе

щавелевой кислоты (ЩК), после прокисления всего слоя алюминия делали выдержку 10 минут, при выключении плотность тока составляла $15 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$, напряжение анодирования подавалось с разверткой 1 В/с. После чего в том же электролите при постоянной плотности тока $500 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ проводили реанодирование с разверткой напряжение от 0 до 100 В. Подача напряжения прекращалась после достижения значения тока $15 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$. Удаление АОА проводили методом химического травления в 50 % водном растворе ортофосфорной кислоты в течение 30 мин при температуре 50 °C. Кинетика процесса анодирования и реанодирования показана на рисунке 1. На рис. 1 а по поведению графика тока можно выделить три участка. Участок I — это этап развертки напряжения, напряжение растет с разверткой около 1 В/с данный участок соответствует образованию оксида и зарождению пор АОА, сильные колебания значений тока обусловлены неравномерностью процессов окисления при постоянно изменяющемся напряжении, по достижению постоянного значения напряжения ток стабилизируется. II участок соответствует процессу роста пор в направлении нормали к поверхности образца. Кривая тока выходит в стационарный режим и держится на нем вплоть до момента, когда фронт анодирования доходит до подслоя Та. III участок — этап зарождения и роста эмбриональных столбиков оксида Та и доокисление непроанодированных участков алюминия. На рисунке 1 б по поведению графика напряжения можно выделить два участка. I участок — это этап роста напряжения, обусловленный барьерным ростом оксидной пленки, соответствующий заполнению пор АОА плотным анодным оксидом тантала. По достижении предельного значения напряжения рост наностолбиков оксида тантала останавливается. II участок соответствует процессу стабилизации состава и морфологии наностолбиков оксида тантала.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследовали морфологию поверхности наноструктурированного оксида тантала. Наблюдения проводили при помощи электронного микро-

скопа Hitachi S-806 со сканирующей приставкой. Измерение морфологических параметров НОТ проводили по методике, описанной в работе [6]. Оптические характеристики были измерены при помощи спектрофотометра MC 121 (SOL Instruments). Сканирование поверхности экспериментального образца осуществляли в диапазоне длин волн от 250 до 700 нм с шагом 2 нм, угол падения и регистрации составлял 25° по отношению к нормали к поверхности.

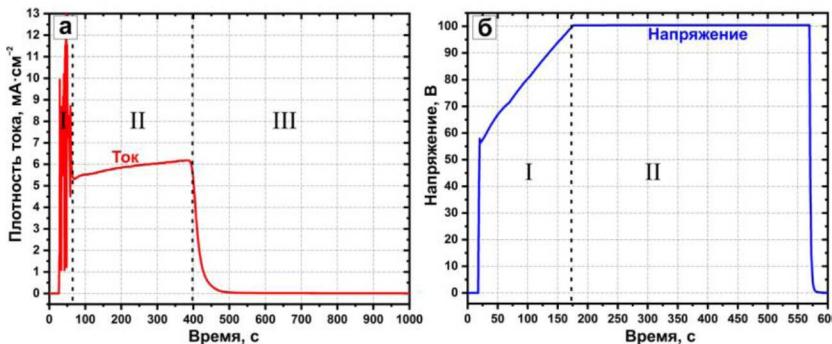


Рис. 1. Кинетика (а) анодирования двухслойной системы Al/Ta в 0.4 М водном растворе ЩК при постоянном напряжении 30 В; (б) реанодирования двухслойной системы Al/Ta в 0.4 М водном растворе ЩК при постоянной плотности тока $500 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$

Оптическое моделированиеnanoструктурированных анодных оксидов ниобия и тантала в качестве биосенсора биотин-стрептавидина проводилось путем решения уравнений Максвелла с использованием метода конечной разности во временной области (FDTD) на базе программного комплекса Ansys Lumerical. Область симуляции составляла $72 \times 126 \text{ нм}^2$ в плоскости $x - y$ и 3760 нм в направлении z – координаты. В качестве граничных условий области симуляции по $x - y$ координатам выбраны граничные условия Блоха, данные условия хорошо подходят для моделирования периодических структур, что подтверждается аналогичными работами, где рассматривались схожие структуры с гексагональной решеткой [7], а

также в соответствии с рекомендациями разработчика программного обеспечения [8]. По z – координате сверху и снизу граничные условия были представлены идеально сочетающимися слоями (perfectly matched layers – PML). Минимальное количество слоев PML – 16. В качестве источника излучения выступал источник плоских волн с углом падения 25° в диапазоне длин волн 250–700 нм, поскольку в данном диапазоне ожидается пик отражения для оксидов тантала и ниобия. Шаг вычисления составил 0.25 нм, время симуляции 1000 фс. Экран детектирования падающего излучения (пропускания) расположен по z – координате. Значения комплексного показателя преломления для оксидов тантала и ниobia были взяты из открытых баз данных [9]. Морфология модели ФК на основе массива наностолбиков оксида тантала (ниобия) была такая же, как и для НОТ, который показан на рисунке 2, для модели ФК на основе оксида ниобия была выбрана аналогичная морфология. Длина цепочки биомолекулы принималась равной 5 нм, что при моделировании можно представить в виде формирования оболочки толщиной 5 нм, образованной на поверхности оксидного наностолбика, при условии, что плотность прикрепления составила 1 нм^{-2} . Чувствительность биосенсора определялась по смещению главного пика отражения относительно его положения при заполнении пустот между наностолбиками ФК воздухом и с оболочкой, показатель преломления которой соответствовал растворенным в крови человека биотин-стрептавидина (1.46) и глюкозы (1.33) [1].

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 показаны изображения РЭМ поверхности НОТ. НОТ представлен массивом наностолбиков оксида тантала. Данный массив является инвертированной матрицей пористого АОА, взаимное расположение отдельных наностолбиков и их диаметр определяются диаметром пор и межпористым расстоянием пористой матрицы АОА, сформированной при 30 В в ЩК. Таким образом, НОТ,

сформированная анодированием двухслойной системы Al/Ta на стекле представлена следующим образом (сверху вниз): массив НОТ, сплошной слой оксида тантала, металлический слой непроанодированного Та, стекло. Высота наностолбиков оксида тантала составила 120 ± 2 нм. Средний диаметр наностолбиков составил 44 ± 4 нм, расстояние между наностолбиками составило 73 ± 10 нм. Толщина сплошного оксидного слоя составила 53 ± 2 нм. Толщина недоокисленного слоя составила 23 ± 4 нм. По полученным РЭМ изображениям, несмотря на явную границу раздела, точно определить толщины сплошного оксидного слоя и металлического слоя Та довольно затруднительно из-за низкого разрешения полученных изображений. При этом по кинетике реанодирования на рисунке 1, б видно, что весь подслой не окислился, в ином случае бы наблюдался резкое возрастание напряжения, свидетельствующее об обрыве токоподвода из-за окисления всего подслоя Та.

На рисунке 3 показаны спектр отражения НОТ и результаты оптического моделирования биосенсора на основе 2D ФК, представленного массивами наностолбиков оксида тантала и ниобия. Спектр отражения НОТ на рисунке 3, а представлен в абсолютных единицах. Однако можно выделить два пика, приходящихся на длины волн 250 и 500 нм. Спектр, полученный в результате моделирования, показан на рисунке 3, б и имеет совпадение с оригинальным по пику, приходящему на 500 нм с интенсивностью порядка 0.03 отн.ед. Такое различие в спектрах может быть связано с тем, что реальный НОТ все же имеет не идеальную структуру, в то время, как модельный 2D ФК представлен идеальным массивом, а также то, что показатель преломления анодного НОТ может быть отличным, от того, который был взят из открытых баз данных. Для биосенсора на основе оксида тантала интенсивность главного пика отражения составила 0.34 отн. ед. на длине волны 305 нм. Интенсивность пика отражения для случая моделирования с оболочкой из биологических молекул с

показателем преломления 1.46 составила 0.33 отн. ед. на длине волны 314 нм, при этом смещение составило 9 нм.

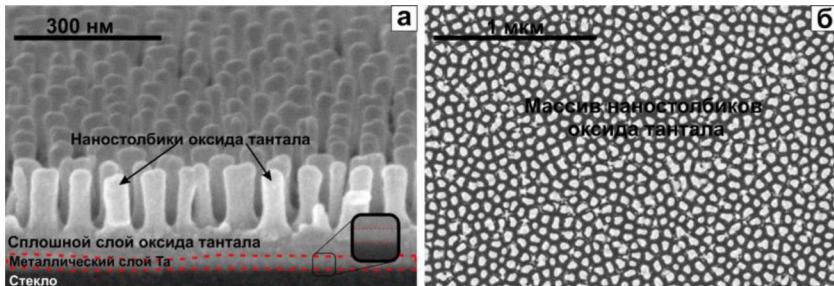


Рис. 2. РЭМ изображения (а) поперечного скола и (б) поверхности наноструктурированного оксида тантала сформированного анодированием двухслойной системы Al/Ta в 0.4 М водном растворе ЩК при постоянном напряжении 30 В, с последующим реанодированием до 100 В

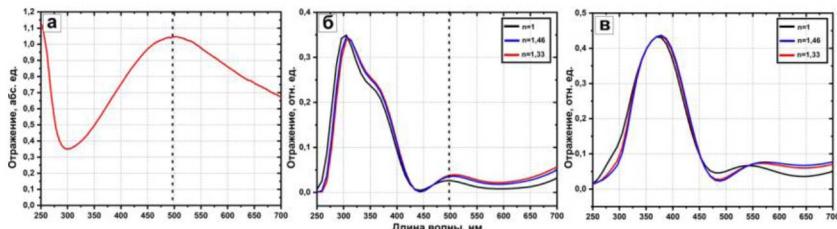


Рис. 3. Реальный спектр отражения наноструктурированного оксида тантала (а); результаты оптического моделирования 2D ФК представленного массивом наностолбиков оксида тантала (б) и оксида ниобия (в)

Полученные результаты моделирования спектра отражения позволяют сделать вывод о возможности использования ФК на основе массива наностолбиков оксида тантала с металлическим подслоем на стекле в качестве оптического биосенсора. К сожалению, провести оценку смещения при изменении показателя преломления с 1.33 и 1.46 не представляется возможным, поскольку она составляет разницу порядка 1 нм. Аналогичный вывод можно привести и для биосенсора на основе оксида ниобия. Для биосенсора на основе оксида

ниобия интенсивность главного пика отражения составила 0.43 отн. ед. на длине волны 369 нм. Интенсивность пика отражения для слу-чая моделирования с оболочкой из биологических молекул с показа-телем преломления 1.46 составила 0.44 отн. ед. на длине волны 378 нм, при этом смещение составило 9 нм.

Заключение

В данной работе было проведено формированиеnanoструктурированного оксида тантала анодированием двухслойной системы Al/Ta на стекле в 0.4 М водном растворе щавелевой кислоты при по-стоянном напряжении 30 В, с последующим реанодированием в том же электролите с разверткой напряжения от 0 до 100 В. Проведено исследование оптических свойств nanoструктурированного оксида тантала. Проведено оптическое моделирование свойств ФК на осно-ве nanoструктурированных анодных оксидов ниобия и тантала в ка-честве биосенсора биотина-стрептавидина и глюкозы. Получены следующие основные результаты:

- полученный nanoструктурированный оксид тантала представляет собой массив nanoстолбиков оксида тантала со следующими морфологическими параметрами: высота nanoстолбиков оксида тан-тала составила 120 ± 2 нм, средний диаметр nanoстолбиков составил 44 ± 4 нм, расстояние между nanoстолбиками составило 73 ± 10 нм;
- при заданном режиме анодирования для толщины исходного подслоя тантала 50 нм, не происходит полного электрохимического окисления Та, при этом толщина сплошного оксидного слоя соста-вила 53 ± 2 нм, толщина недокисленного слоя составила 23 ± 4 нм;
- на спектре отражения полученного nanoструктурированного оксида тантала присутствуют два пика, приходящиеся на длины волн 252 и 500 нм;
- результаты моделирования спектра отражения позволяют сде-лать положительный вывод о возможности использования ФК на

основе массива наностолбиков оксида тантала и ниобия с металлическим подслоем на стекле в качестве оптического биосенсора.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Государственной программы научных исследования «Конвергенция–2025», подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии» (задание 3.03.3).

Авторы также благодарят Организационный комитет VI Международной школы-семинара «Наноструктурированные оксидные плёнки и покрытия» за приглашение и финансовую поддержку.

Список литературы

1. Yashaswini P. R. Performance analysis of photonic crystal based biosensor for the detection of bio-molecules in urine and blood / P. R. Yashaswini; H. N. Gayathri; P. C. Srikanth // Mater. Today Proc. 2023. – Vol. 80, Part 3. – P. 2247–2254.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.192>.
2. Label-free detection of DNA hybridization using nanopillar arrays based optical biosensor / J. Chen [et.al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Vol. 194. – P. 10–18.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.071>.
3. Pligovka A. Properties of Porous Alumina Assisted Niobia Nanostructured Films–Designing 2 D Photonic Crystals Based on Hexagonally Arranged Nanocolumn / A. Pligovka, A. Poznyak, M. Norek // Micromachines. – 2021. – Vol. 12, No 6. – Art. No 589.
<https://doi.org/10.3390/mi12060589>.
4. Two-Level 3D Column-like Nanofilms with Hexagonally-Packed Tantalum Fabricated via Anodizing of Al/Nb and Al/Ta Layers—A Potential Nano-Optical Biosensor / A. Pligovka, A. Lazavenka, U. Turavets [et al.] // Materials. – 2023. – Vol. 16, No 3. – Art. No 993.
5. Гога А. В. Моделирование оптического биосенсора на основе наноструктурированного анодного оксида ниобия / А. В. Гога // Компьютерное проектирование в электронике: сб. тр. Межд.

науч.-практ. конф., Минск, 28 ноября 2024 г. / БГУИР ; редкол.:
В. Р. Стемпицкий [и др.]. – Минск, 2024. – С. 112–115.

6. Pligovka A. Formation features, morphology and optical properties of nanostructures via anodizing Al/Nb on Si and glass / A. Pligovka, A. Hoha, U. Turavets, [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 37, part. 4. – P. A8–A15.
7. Bloch boundary conditions in FDTD and MODE [Electronic Resource] // Mode of access: <https://optics.ansys.com/hc/en-us/articles/360034382714-Bloch-boundary-conditions-in-FDTD-and-MODE> // Date of access: 19.05.2025.
8. Hexagonal GaN nanorod-based photonic crystal slab as simultaneous yellow broadband reflector and blue emitter for phosphor-conversion white light emitting devices / Suk-Min Ko [et.al.] // Sci Rep. – 2020. – Vol. 10. – Art. No 358. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55684-9>
9. Refractive index [Electronic Resource] // Mode of access: <https://refractiveindex.info> // Date of access: 19.05.2025.