

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**АНАЛИЗ ВОЛЬТ-ФАРАДНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР
ДЛЯ БИОСЕНСОРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 4091 группы
направления 22.03.01 «Материаловедения и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Оплевой Дарьи Юрьевны

Научный руководитель,
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.В. Стецюра

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2022

Введение. В настоящее время одно из самых многообещающих направлений исследования в области биологии и аналитической химии – это развитие современных аналитических устройств, в частности био- и рН-сенсоров. Современные тенденции развития аналитических сенсорных устройств заключается в последовательном уменьшении размеров элементов для изучения предельно малых объемов пробы анализируемого вещества и увеличении чувствительности. Разработка рН-сенсоров с высокой чувствительностью, надежностью и малыми габаритами позволяет, с одной стороны, с другой миниатюризация сенсора открывает возможность изучения распределения градиента рН по активной поверхности или в объеме [1]. Поэтому величина рН раствора является важнейшим показателем, который необходимо контролировать как при проведении реакций в научно-исследовательских лабораториях, так и в ходе разнообразных технологических процессов [2].

Система «электролит-диэлектрик-полупроводник» является одной из наиболее актуальной в области исследований и разработок химических датчиков и биодатчиков. Датчики на структуре «электролит-диэлектрик-полупроводник» или ООП-датчики обнаруживают любые химические и/или электрические изменения на границе раздела электролит/диэлектрик или вблизи нее. Для (био-)химического датчика более важным является сдвиг кривых ВФХ вдоль оси напряжения в области истощения [3].

Целью выпускной квалификационной работы является анализ изменения чувствительности к растворам с различными значениями рН монокристаллического кремния при нанесении на его поверхность полиэлектролита полиаллиламин гидрохлорид и создании, соответственно, гибридной структуры.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– изучение различных типов биодатчиков по научным статьям и монографиям;

- изучение типов ферментативных реакций, в том числе, приводящих к изменению pH;
- изучение характеристик полиаллиламина гидрохлорида и описание технологии создания гибридной структуры «Si - полиаллиламин гидрохлорид»;
- выбор методики измерения и определение параметров гибридных структур по их вольт-фарадным характеристикам;
- описание измерительной установки и условий проведения эксперимента;
- экспериментальное исследование чувствительности к pH раствора вольт-фарадных характеристик гибридных структур на основе монокристаллического кремния;
- анализ экспериментальных данных

Дипломная работа занимает 44 страницы, имеет 21 рисунок и 2 таблицы.

Обзор составлен по 37 информационным источникам.

Во введение рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой виды и описание электрохимических сенсоров. В этом разделе дается общая характеристика ферментов и ферментативных реакций, рассматривается понятие водородного показателя pH, подробно описывается полиаллиламина гидрохлорида (ПАН) и технология создания гибридной структуры на основе ПАН/Si, методы анализа вольт-фарадных характеристик.

Во втором разделе работы представлена экспериментальная часть работы: описан объект исследования, который представляет собой пластины монокристаллического кремния (Si) с кристаллографической ориентацией (100), как *n*-типа (*n*-Si), так и *p*-типа (*p*-Si), измерительная установка зондовая станция Cascade Microtech и прибор Agilent Technologies B1500A. Приведены сведения о режимах и методике измерения, анализируются результаты измерений и определяется чувствительность структуры к pH.

Основное содержание работы

В основной части работы представлен как обзор и анализ литературы по теме работы, так и практическая часть, в которой представлены результаты выполнения поставленных задач.

В первом разделе содержится обзор источников на тему «Электрохимические сенсоры». Датчики дают возможность собирать, фиксировать, предавать, обрабатывать и распределять информацию о состояниях физических систем. Принципы их действия основывается на определенных физических или химических явлениях и также свойствах. Химические сенсоры способны работать на принципах химических реакций, когда аналитический сигнал создается из-за химического взаимодействия определяемого компонента с чувствительным слоем. Химические сенсоры часто применяются при решении различных аналитических задач. Среди других химических сенсоров электрохимические имеют абсолютное преимущество, так как данные сенсоры преобразуют химическую информацию непосредственно в электрический сигнал. В данной работе из всех видов электрохимических сенсоров использовался потенциометрический сенсор.

Принцип работы данных сенсоров основан на ионоселективных электродах. По сравнению с амперометрическими сенсорами, у которых линейная зависимость отклика от концентрации водорода, потенциометрические сенсоры имеют логарифмическую зависимость от рН, что является причиной повышения точности измерений при высоких концентрациях [4].

Показано, что изменение рН раствора должно отражаться на электрофизических характеристиках полупроводниковых или гибридных структур, помещенных в кислый или щелочной раствор. На этом основана работа электрохимических биосенсоров.

Очень часто при создании биосенсорных структур используют полупроводник с нанесенным на него органическим слоем, который также называют буферным. В качестве такого органического слоя часто используют

полиаллиламин гидрохлорид. Поэтому в конце первой части этот полиэлектролит описан подробнее. Полиаллиламин гидрохлорид (РАН) представляет собой водорастворимый слабоосновный, катионный и биоразлагаемый полиэлектролит, полученный полимеризацией аллиламина.

Во втором разделе представлены методы анализа вольт-фарадных характеристик. На рисунках 1-3 представлены возможные методы нахождения потенциала плоских зон.

С помощью анализа экспериментальной ВФХ МДП-структуры можно найти значение напряжений плоских зон. Зависимость приобретает линейный вид и продолжение получившейся прямой на ось напряжений определяет значение напряжений плоских зон (V_{FB}) МДП-структуры. Для подтверждения приведенного метода измеряются ВФХ МДП-структуры при различных уровнях освещенности и строится зависимость от напряжения (рисунок 1).

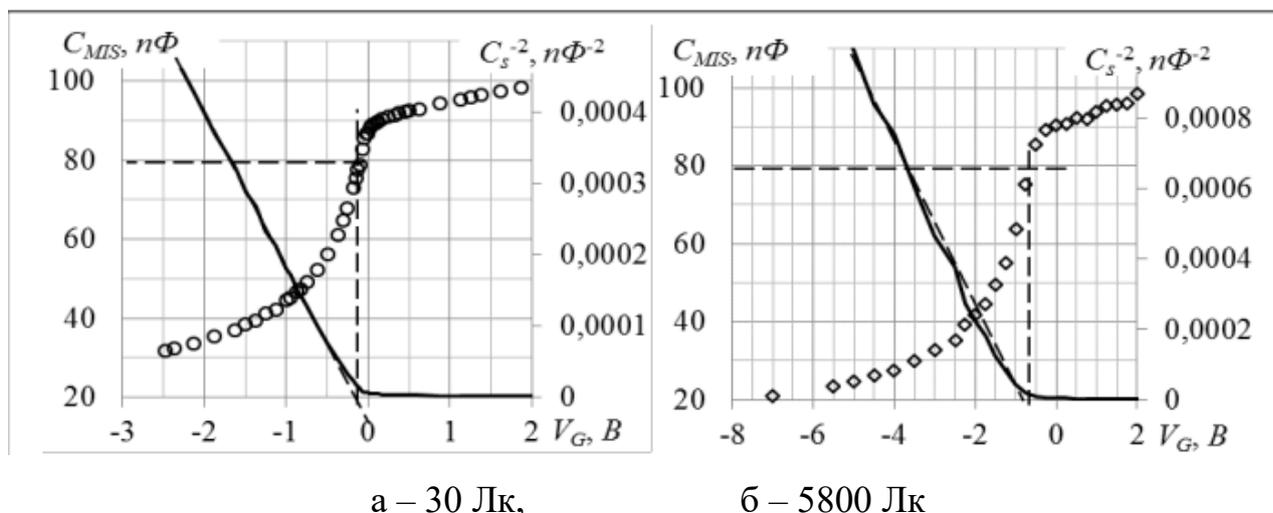


Рисунок 1 – Экспериментальные вольт-фарадные характеристики полной емкости МДП-структуры $C_{MIS}(V_G)$ (маркеры) и зависимость $C_s^{-2}(V_G)$ (сплошная линия) от напряжения на МДП-структуре V_G [5]

Поскольку емкости, соответствующие потенциалу плоских зон для двух графиков, оказались равны, следовательно, приведенный в статье метод нахождения напряжения плоских зон является верным.

На рисунке 2 демонстрируется новый и простой метод определения напряжения и емкости плоских зон с помощью второй производной емкости в зависимости от напряжения на затворе. Метод основывается на модели ВФХ

идеального конденсатора (рисунок 2). В приведенной модели переход между режимами истощения и обеднения ВФХ происходит в напряжении плоских зон, равных нулю. Точка пересечения второй производной с осью напряжений равна нулю, как раз в точке перегиба кривой ВФХ. С помощью данного метода можно найти напряжение плоских зон также при низкочастотных измерениях вольт-фарадной характеристики.

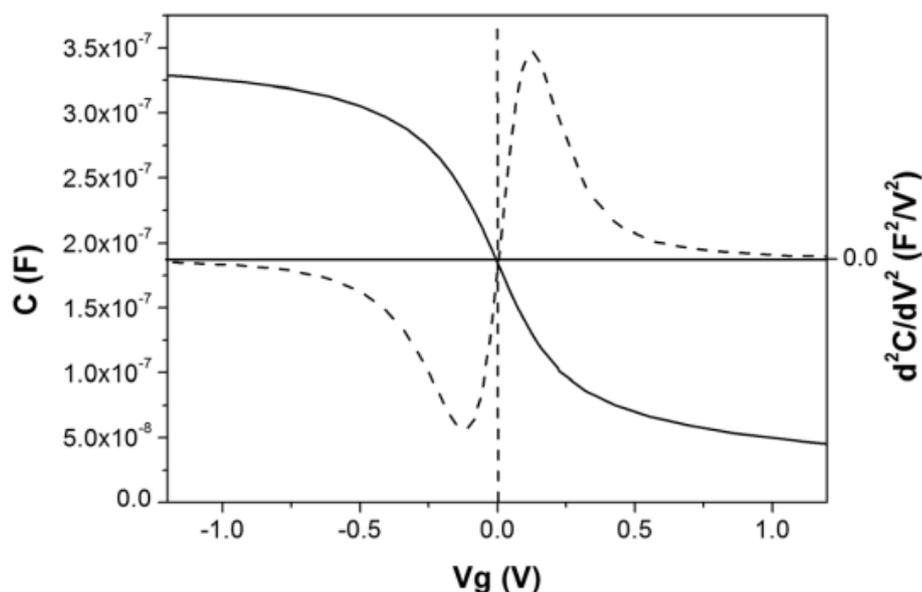


Рисунок 2 – Модель высокочастотной ВФХ идеального конденсатора (сплошная линия) и вторая производная емкости в зависимости от напряжения на затворе (пунктирная линия) [6]

Таким образом, существует несколько способов определения потенциала плоских зон. В данной работе будет использоваться метод в координатах Мотта-Шоттки, приведенный в статьях [7-9].

В завершении 2-го раздела приведены результаты проведенных экспериментов. Исследование проводилось на пластине монокристаллического кремния (Si) с кристаллографической ориентацией (100), как n -типа (n -Si), так и p -типа (p -Si). В качестве органического покрытия на пластину Si наносили полиаллиламин гидрохлорид. Исследования образца выполнялось за счёт зондовой станции Cascade Microtech и прибора Agilent Technologies B1500A в программе EasyEXPERT. Измерения емкости пластин кремния с нанометровым слоем оксида кремния на поверхности проводились в диапазоне изменения

напряжений смещения от $-1,0$ Гц до $+ 0,5$ В. Измерительное переменное напряжение задавалось амплитудой 20 мВ на частотах 1 кГц – 10 кГц.

Заключение. В ходе данной работы была собрана информация о полиэлектrolите полиаллиламин гидрохлорид и создании гибридной структуры РАН/Si. Были изучены различные типы биодатчиков по научным статьям и монографиям. Рассмотрены ферментативные реакции, приводящие к изменению рН. Была описана методика обработки ВФХ, рассчитаны значения потенциалов плоских зон и определена чувствительность к рН гибридных структур p-Si/SiO₂/ПЭИ и n-Si/SiO₂/ПЭИ.

В ходе выполнения практики были получены следующие результаты:

– Установлено, РАН повышает чувствительность датчика за счет высокой гидрофильности, что очень важно для регистрации изменения рН раствора;

– Описаны лабораторные образцы для исследований, приведена методика их обработки;

– Проведено знакомство с измерительной аппаратурой, необходимой для проведения эксперимента – зондовой станцией «CascadeMicrotech» и анализатором полупроводниковых приборов Agilent B1500A.

– В работе были проанализированы экспериментальные данные на основе вольт-фарадных характеристик и сделаны следующие выводы о сдвиге ВФХ:

- изменение количества осажденных молекул полиэлектrolита, изменение ширины ОПЗ в Si, зависящая от напряжения на затворе, а также возможное изменение потенциала на границе «затвор-электrolит» после нанесения полиэлектrolитных слоев.

- В случаях кремния n- и p- типов проводимости кривые емкости смещаются в сторону более отрицательных значений потенциала, что полностью согласуется с отрицательными сдвигами потенциала плоских зон, как видно на графиках Мотта–Шоттки. Чтобы поддерживать равновесные условия после увеличения рН (то есть после увеличения концентрации

отрицательных ОН групп в растворе и на поверхности структуры), электроны в обоих случаях отталкиваются от поверхности вглубь полупроводника, и эта ситуация должна быть компенсирована использованием более отрицательного напряжения смещения. Кроме того, для материалов n-типа отталкивание электронов из обедненной области приводит к более высокому значению сопротивления и более низкой ёмкости. Для материалов p-типа отталкивание электронов приводит к более низкому сопротивлению и более высокому значению [9]. Это указывает на то, что увеличение pH уменьшает емкость образцов n-типа, но увеличивает ее для образцов p-типа.

- Получено, что чувствительность к pH зависит от типа проводимости кремния и составляет, соответственно, для n-Si – 26,4 мВ/pH, а для p-Si – 34,1 мВ/pH.

Список использованных источников

1 Nemeth, B. ISFET sensor system for real-time detection of extracellular pH oscillations in slime mould / B. Nemeth, S. Tsuda // *Electronics Letters*. – 2012. – V. 48, № 3. – P. 1-2.

2 Kukla, A. L. Investigation of metrological parameters of sensor based on the pH – sensitive field effect transistors / A. L. Kukla, S. V. Lozovoy, A. S. Pavluchenko, S. N. Nagibin // *SE «Ukrmetrstandart»*. – 2013. – P. 8.

3 Poghossian, A. Capacitive Field-Effect EIS Chemical Sensors and Biosensors: A Status Report / A. Poghossian, M. J. Schöning // *Sensors*. – 2020. – V.20. – P. 5639.

4 Hübert, T. Hydrogen sensors –A review / T. Hubert, L. BoonBrett, G. Black, U. Banach // *Sensors and Actuators B Chemical*. – 2011. – V. 157, № 2. – P. 329 – 352.

5 Peng, N. Fabrication and stability of porous poly(allylamine) hydrochloride (PAH)/poly(acrylic acid) (PAA) multilayered films via a cleavable-polycation template/ N. Peng, X. Xia, W. He, W. Liu, S. Huang, and R. Zhuo // *Polymer*. – 2011. – V.52, № 5. – P. 1256-1262.

6 Hankin, A. Flat band potential determination: avoiding the pitfalls / A. Hankin, F.E. Bedoya-Lora, J. C. Alexander, A. Regoutz, G. H. Kelsall // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7. – P. 26162-26176.

7 Garyfallou, G. Z. The effect of the type of doping on the electrical characteristics of electrolyte–oxide–silicon sensors: pH sensing and polyelectrolyte adsorption / G. Z. Garyfallou, L. C.P.M. de Smet, E. J.R. Sudhölter // *Sensors and Actuators*. – 2012. – V. 168. – P.207-213.

8 Piskorski, K. The methods to determine flat-band voltage VFB in semiconductor of a MOS structure / K. Piskorski, H. Przewlocki // *The 33rd International Convention MIPRO*. – 2010. – P. 37-42.

9 Chemla, M. Bias voltage dependent electrochemical impedance spectroscopy of p- and n-type silicon substrates / M. Chemla, J.F. Dufrêche, I. Darolles, F. Rouell, D. Devilliers, S. Petitdidier, D. Lévy // *Electrochimica Acta*. –2005. – V. 51, № 4. – P. 665-676.