

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

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
СЛОЯ СЕНСОРНОЙ СТРУКТУРЫ «ЭЛЕКТРОЛИТ-ДИЭЛЕКТРИК-
ПОЛУПРОВОДНИК» НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К pH РАСТВОРА**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента магистратуры 2 года обучения
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Сергеева Сергея Михайловича

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

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

А.В. Козловский

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Введение. В настоящее время для определения содержания веществ в различных средах все шире используются различного рода устройства, в которых в качестве биологического распознающего элемента, применяются ферменты. Использование биосенсоров для анализа содержания физиологически активных соединений зачастую позволяет упростить процедуру, повысить быстродействие и точность измерений [1].

Ферментативные биосенсоры различного конструктивного исполнения находят широкое применение в медицине, а также в различных отраслях промышленности и техники. Например, для анализа содержания гормонов и лекарств в биологических жидкостях человека используют ферментный анализ. Для повышения точности анализа, снижений временных затрат и риска ошибок при постановке диагноза необходима автоматизация процессов измерения. Поэтому ферментативные биодатчики, имеющие в своей конструкции полупроводниковый преобразователь, особенно важны для клинической диагностики в больницах. К таким биодатчикам относится электрохимический биосенсор, работающий на полевом эффекте и конструктивно представляющий собой слоистую структуру «электролит-диэлектрик-полупроводник» [2].

Селективность таких сенсоров обеспечивается молекулами фермента, а чувствительность зависит от плотности способных к протонированию групп на поверхности диэлектрика (например, SiO_2), которая вступает в непосредственный контакт с раствором электролита. Поэтому для увеличения чувствительности сенсора выбирают диэлектрик с большей плотностью функциональных групп, чем у SiO_2 , например, нитрид кремния.

Целью магистерской работы является определение влияния толщины диэлектрического слоя нитрида кремния на чувствительность светоадресуемого потенциометрического сенсора (САПС) на основе структуры $p\text{-Si/SiO}_2/\text{SiN}_x$ к изменению pH раствора.

В соответствии с целью работы необходимо выполнить следующие задачи:

- изучить принцип работы светоадресуемого потенциометрического сенсора (САПС) и емкостного сенсора на основе структуры «электролит-диэлектрик-полупроводник»;

- создать структуры «электролит-диэлектрик-полупроводник» с различной толщиной диэлектрика;

- измерить и исследовать вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики сенсорной структуры на основе структуры $p\text{-Si/SiO}_2\text{/SiN}_x$, помещенных в раствор электролита;

- определить чувствительность созданных сенсорных структур к изменению pH раствора;

- обработать и проанализировать полученные результаты.

Для написания магистерской работы использовались современные методы анализа экспериментальных результатов с согласованием теоретических и практических результатов с литературными данными других авторов.

Магистерская работа занимает 79 страниц, имеет 50 рисунков и не имеет таблиц.

Обзор составлен по 27 информационным источникам.

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

Первый раздел представляет собой описание полупроводниковых материалов, их зонной теории и фотоэлектрических явлений, которые наблюдаются в этих материалах. Также содержатся сведения о устройствах, работающих на полевом эффекте, о типах измеряемых сигналов в таких устройствах и используемых материалах для создания полупроводникового измеряемого устройства.

Во втором разделе работы внимание уделено способу изготовления сенсорной структуры на основе $p\text{-SiC}$ различными чувствительными материалами на поверхности структуры и установке, которая использовалась для измерения фотоэлектрических характеристик сенсорной структуры. Также

в работе приводятся результаты измерения ВАХ и ВФХ исследуемой структуры для определения чувствительности сенсора к изменению значения pH и к изменению концентрации глюкозы в растворе электролита.

Основное содержание работы

Полупроводниковые материалы. К полупроводникам относятся вещества, занимающие по величине удельной электрической проводимости промежуточное положение между металлами и диэлектриками. Их удельная электрическая проводимость лежит в пределах от 10^{-8} до 10^5 см/м и в отличие от металлов она возрастает с ростом температуры ($\rho=10^{-2}-10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$).

В работе [3] авторы описали основные характеристики полупроводниковых материалов. Полупроводники представляют собой достаточно многочисленную группу веществ. К ним относятся химические элементы: германий, кремний, бор, углерод, фосфор, сера, мышьяк, селен, серое олово, теллур, йод, некоторые химические соединения и многие органические вещества.

Полупроводниковые материалы широко используются в различных отраслях промышленности и техники за счет специфических свойств, которыми они обладают. Полупроводники обладают двойной функциональностью в зависимости от их реакции на внешнее воздействие. То есть при одних условиях они могут проявлять себя как диэлектрики, а при других как проводники. Кроме того, полупроводниковая электроника открыла новые пути микроминиатюризации электронного оборудования. Управляемая реакция полупроводников широко используется во многих приборах таких, как диоды, транзисторы, светодиоды, полупроводниковые лазеры и т.д.

Зонная теория полупроводников. В работе [4] авторы объяснили зонную структуру Si. Согласно постулатам Бора энергетические уровни для электронов в изолированном атоме имеют дискретные значения. Дискретные моноэнергетические уровни атомов, составляющие твердое тело, расщепляются в энергетические зоны. Электронные свойства твердых тел определяются разрешенными и запрещенными зонами энергий. Верхняя, не полностью

заполненная энергетическая зона в полупроводниках называется зоной проводимости. Следующая за ней энергетическая зона называется валентной зоной. Энергетическая щель запрещенных состояний между этими зонами называется запрещенной зоной. В полупроводниках ширина запрещенной зоны лежит в диапазоне (0,1-3,0) эВ.

Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Образование свободных носителей заряда в полупроводниках происходит в результате термической ионизации или в процессе поглощения света. Под действием света происходит перераспределение электронов по энергетическим уровням. Если энергия кванта $h\nu$ превышает ширину запрещенной зоны E_g электрон, поглотивший квант, переходит из валентной зоны E_v в зону проводимости E_c .

Неравновесные носители заряда в полупроводнике образуются в результате поглощения энергии фотонов света электронами. Происходит нарушение теплового равновесия между решеткой и электронами. Но после снятия светового возбуждения постепенно устанавливается тепловое равновесие между основными и неосновными носителями заряда в полупроводнике. Процесс установления равновесия сопровождается рекомбинацией неравновесных носителей заряда. При этом температура самого кристалл меняется мало. Процесс изменения проводимости полупроводника в результате генерации неосновных носителей заряда под действием освещения называется фотопроводимостью [5].

Объекты исследования и технология. Была изготовлена сенсорная структура на основе пластины монокристаллического кремния с кристаллографической ориентацией (100), толщиной 530 ± 10 мкм. Использовалась пластина р-типа ($\rho = 9-15 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$). Для удаления с поверхности кремния органических загрязнений применялась стандартная обработка в перекисно-аммиачном растворе. Для перекисно-аммиачного раствора брали 1 часть H_2O_2 , 1 часть NH_4OH и 4 части деионизованной воды с удельным сопротивлением $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, подготовленной при помощи установки Milli-Q. Пластины кремния погружали в раствор $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ и кипятили при 74°C

в течение 10 минут. Затем подложки промывали в деионизованной воде и сушили в потоке сухого воздуха. В качестве чувствительного слоя используется SiN_x толщиной 50 и 150 нм. Нитрид кремния наносился методом магнетронного распыления. Полиэлектролитные чувствительные слои PEI и GOx наносились на структуру $\text{p-Si/SiO}_2/\text{SiN}_x$ методом послойной адсорбции.

Нитрид кремния (SiN_x) является бинарным неорганическим химическим соединением, представляющим собой соединение кремния и азота и имеющим две стабильные (α и β) модификации. Нитрид кремния обладает высокой диэлектрической проницаемостью по сравнению с оксидом кремния (около 7, в то время как у SiO_2 – 3,9). Ширина запрещенной зоны равна 4,0 эВ. Температура плавления выше 1500 °C.

Установка измерения. Схема установки САПС включает в себя несколько элементов конструкции, при помощи которых проводятся измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик исследуемой структуры. Такие измерения проводятся с использованием зондовой станции Cascade Microtech, контролируемой анализатором полупроводниковых приборов Agilent B1500A. Электрохимическая ячейка состоит из фторопласта, который соединяется с пластиной текстолита с медной пленкой. Она располагается под фторопластом. Скрепление элементов осуществляется при помощи болтов. Над медной пленкой располагается пластина Si. Сверху располагается уплотнительное кольцо. Электрод сравнения опускается в небольшую емкость во фторопласте, в которую наливается электролит и опускается электрод сравнения AgCl. С обратной стороны пластины текстолита с медной пленкой располагается отверстие, в которое будет попадать свет от светодиода.

Результаты измерений ВАХ и ВФХ исследуемой структуры.

На ВФХ образца $\text{p-Si/SiO}_2/\text{SiN}_x$ /электролит, измеренных при частоте 1 кГц, с толщиной диэлектрического слоя SiN_x 50 нм, а также, измеренных при частоте 1 кГц, 5 кГц, 10 кГц, с толщиной диэлектрического слоя SiN_x 150 нм наблюдается почти линейный отклик на изменение pH раствора электролита в диапазоне значений 5,89-7,77 (кривые C/U). При достижении отрицательного

потенциала на затворе диэлектрика в полупроводнике р-типа происходит уменьшение ширины области пространственного заряда. Это приводит к увеличению ёмкости. При увеличении значения рН раствора электролита происходит увеличение концентрации гидроксид-анионов, поэтому ВФХ смещаются вдоль оси напряжения в направлении положительных значений. Изменение значения поверхностного потенциала, т.е. увеличение отрицательного заряда на поверхности SiN_x приводит к уменьшению ОПЗ в р-Si и увеличению емкости.

На ВАХ образца р-Si/SiO₂/SiN_x/электролит, измеренных при освещении Siмодулированным светом частотой 1 кГц с толщиной диэлектрического слоя SiN_x 50 и 150 нм наблюдается почти линейный отклик на изменение рНраствора электролита в диапазоне значений 5,89-7,77. При достижении отрицательного потенциала на затворе диэлектрика в полупроводнике р-типа происходит уменьшение ширины области пространственного заряда. Это приводит к уменьшению значения выходного сигнала фототока. При увеличении значения рН раствора электролита происходит увеличение концентрации гидроксид-анионов на поверхности сенсора, поэтому ВАХ смещаются вдоль оси напряжения в направлении положительных значений.

Определение чувствительности к изменению рН раствора и к концентрации глюкозы. По полученным экспериментальным вольт-фарадным и вольт-амперным характеристикам определяли потенциал плоских зон и его изменение при изменении значения рН раствора электролита. Потенциал плоских зон на вольт-фарадных и вольт-амперных характеристиках определяется по значению напряжения, которое соответствует 60% от максимального значения емкости и фототока для ВФХ и ВАХ. для САПС, где измерялись ВФХ, чувствительность к изменению значения рН в растворе электролита в темноте для ВФХ с толщиной диэлектрического слоя SiN_x 50 нм составляет 0,38 В/рН, а толщиной диэлектрического слоя SiN_x150 нм составляет 0,35 В/рН. Для САПС с разной толщиной чувствительного слоя SiN_x, где измерялись ВАХ, чувствительность к изменению значения рН в

растворе электролита при толщине чувствительного слоя SiN_x 50 нм составляет 0,18 В/рН, а при толщине чувствительного слоя SiN_x 150 нм составляет 1,05 В/рН.

Чувствительность сенсорной структуры $\text{p-Si/SiO}_2/\text{SiN}_x$ по ВАХ с толщиной чувствительного слоя SiN_x 150 нм увеличивается в 6 раз по сравнению с толщиной чувствительного слоя SiN_x 50 нм. Освещение кремния при измерении ВАХ исследуемой структуры увеличивает генерацию электронно-дырочных пар, которые быстро переходят из объема кремния на поверхность в ОПЗ. Их дальнейшее разделение электрическим полем позволяет регистрировать выходной сигнал фототока, который при освещении Si увеличивается. В этом случае, чувствительность сенсорной структуры к изменению значения рН раствора также возрастает.

Структура с SiN_x была апробирована в растворе глюкозы предварительно нанесенным слоем GOx. По полученным экспериментальным вольт–амперным характеристикам определяли потенциал плоских зон и его изменение при добавлении определённой концентрации глюкозы в буферный раствор. По сдвигу потенциала плоских зон были построены калибровочные кривые, по которым была определена чувствительность структуры $\text{p-Si/SiO}_2/\text{SiN}_x/\text{ПЭИ/GOx}$ к глюкозе, когда измерения проводились без освещения Si и при освещении Si. Толщина диэлектрического слоя SiN_x составляла 150 нм.

С увеличением концентрации глюкозы в растворе увеличивается концентрации H^+ на поверхности структуры органический слой - оксид - полупроводник (ООП) сенсора вследствие ферментативной реакции окисления глюкозы. С увеличением положительного потенциала на затворе диэлектрика в полупроводнике р-типа происходит увеличение ширины обеднённого слоя. Это приводит к увеличению выходного сигнала фототока. А освещение кремния при измерении ВАХ исследуемой структуры увеличивает генерацию электронно-дырочных пар, которые быстро переходят из объема кремния на поверхность в ОПЗ.

Заключение. В ходе работы были решены поставленные задачи и сделаны выводы:

1. На чувствительность и селективность датчиков на основе структуры «электролит-диэлектрик-полупроводник» к изменению значения pH и распознаванию ионов в растворе электролита влияет толщина полупроводниковой подложки. При использовании более тонкой полупроводниковой подложки Si в САПС и емкостных датчиках на основе структуры ЭДП уменьшается расстояние, на которое перемещаются неосновные носители заряда из объема полупроводника на поверхность в ОПЗ. Разделяясь полем ОПЗ, неосновные носители заряда при измерении датчиком ВАХ определяют значение фототока, а при измерении ВФХ определяют значение емкости ОПЗ. При уменьшении ОПЗ полупроводниковой подложки Si в структуре «*p*-Si/SiO₂/чувствительный слой» при измерении ВФХ увеличивается емкость такой структуры.

2. Чувствительность сенсорной структуры *p*-Si/SiO₂/SiN_x по ВАХ с толщиной чувствительного слоя SiN_x 150 нм увеличивается в 6 раз по сравнению с толщиной чувствительного слоя SiN_x 50 нм. Это можно объяснить увеличением плотности способных к протонированию групп на поверхности SiN_x, а также изменением ширины ОПЗ из-за встроенного заряда в слое SiN_x.

Список использованных источников

1. Кудряшов, А. П. Биосенсорные устройства: Курс лекций / А. П. Кудряшов. – Минск : БГУ, 2003. – 113 с.
2. Светлицына, Н. А. Исследование структур для ферментативных биосенсоров, работающих на полевом эффекте / Н. А. Светлицына, А. В. Козловский, С. В. Стецюра // Сборник статей Всероссийской школы-семинара, посвященной 110-летию Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского. – 2019. – Т. 43, № 6. – С. 93-96.
3. Красько, А. С. Электроматериаловедение: учебное пособие / А. С. Красько, С. Н. Павлович, Е. Г. Пономаренко – Минск : Республиканский институт профессионального образования (РИПО), 2015. – 212 с.
4. Гуртов, В. А. Твердотельная электроника: Учебное пособие / В. А. Гуртов. – Москва, 2005. – 492 с.
5. Амосова, Л. П. Полупроводниковые и жидкокристаллические устройства для систем оптической обработки информации : учебное пособие / Л. П. Амосова. – СПб. : НИУ ИТМО, 2014. – 122 с.