



11. *Караваяев А. С., Кульминский Д. Д., Пономаренко В. И., Прохоров М. Д.* Экспериментальная система скрытой передачи информации на генераторе с запаздывающей обратной связью с переключением хаотических режимов // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41, вып. 1. С. 3–11.

12. *Кульминский Д. Д., Караваяев А. С., Пономаренко В. И., Прохоров М. Д.* Система скрытой передачи данных в медицинских информационных системах, основанная на хаотической синхронизации генераторов с запаздывающей обратной связью // Бюл. мед. интернет-конференций. 2014. Т. 4, № 7. С. 971–974.

УДК 539.234

ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ pH РАСТВОРОВ

**Д. М. Митин, Н. В. Волкова, С. В. Герман,
А. В. Маркин, С. Б. Вениг, А. А. Сердобинцев**

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: mitindm@mail.ru

Показана возможность создания pH-сенсора на основе тонких плёнок аморфного кремния. Принцип работы датчика схож с механизмом действия ионоселективного полевого транзистора. Изменение pH исследуемого раствора приводит к изменению толщины обедненной области и, следовательно, проводимости структуры на основе пленки аморфного кремния.

Ключевые слова: аморфный кремний, тонкие плёнки, pH-сенсор, магнетронное распыление.

Application of Thin Film Structures Based on Amorphous Silicon for pH Measurements in Solutions

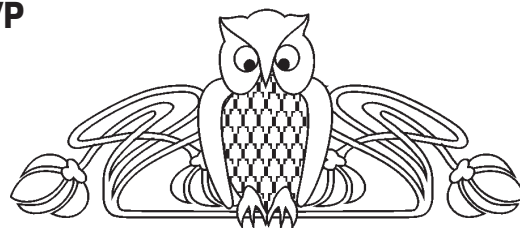
**D. M. Mitin, N. V. Volkova, S. V. German,
A. V. Markin, S. B. Venig, A. A. Serdobintsev**

Formation possibility of pH-sensor based on amorphous silicon thin films is shown. The principle of sensor operation is similar to the ion-selective field effect transistor. Change of the investigated solution pH leads to change of depletion width and conductivity of amorphous silicon thin film structure.

Key words: amorphous silicon, thin films, pH-sensor, magnetron sputtering.

DOI: 10.18500/1817-3020-2016-16-1-24-26

Развитие современной науки и техники приводит к необходимости разработки новых типов первичных преобразователей физических величин. Особенно актуальной данная задача становится при проектировании интеллектуальных систем управления процессами. В качестве примера таких систем можно привести комплексы контроля параметров жизнедеятельности человека. Разработка столь сложных систем требует объединения, по крайней мере, двух областей знания: биохимии и электроники. Пересечение и взаимное проникновение этих научных на-



правлений позволило создать новую научную область – биоэлектронику [1].

Область применения химических сенсоров очень широка: от определения состава внутриклеточной жидкости до анализа газов, природных и сточных вод, продуктов питания и т.д. Анализ биологических жидкостей очень быстро выделился в отдельное направление аналитического применения химических сенсоров, а необходимость определения состава проб малых объемов обуславливает важность разработки и изготовления микросенсоров для этих целей.

Протекание различных химических процессов сильно зависит от реакции среды в растворе. Кислотность реакционной среды имеет особое значение для биохимических реакций, протекающих в живых системах. Поэтому величина pH раствора является важнейшим показателем, который необходимо контролировать как при диагностике, медицинских процедурах, так и при проведении экспериментов в научно-исследовательских лабораториях и в ходе разнообразных технологических процессов [2].

В последние десятилетия большинство исследований в области pH-сенсоров было посвящено разработке и созданию датчиков на основе ионоселективных полевых транзисторов (ИСПТ) [3]. Помимо прочих причин это связано с тем, что pH-электроды на основе ИСПТ имеют ряд преимуществ по сравнению со стеклянными pH-электродами, а именно прочность, портативность, быстрый отклик, простые условия хранения и чистки, измерения в полутвердых образцах. Однако общее количество технологи-



ческих операций при изготовлении, например, полевого транзистора составляет порядка 30. Сюда входят термоокисление кремния, ионная имплантация поверхности пластины через маску, ионная диффузия, осаждение диэлектрических слоев из газовой фазы, напыление металла, промежуточные обработки [4].

Ввиду вышесказанного актуальность разработки датчиков рН не вызывает сомнения. В данной работе рассмотрена возможность создания рН-сенсора, работающего по принципу ИСПТ. Конструкция предлагаемого датчика весьма проста и может быть выполнена в едином технологическом цикле в отличие от классической схемы производства ИСПТ. Основой датчика является структура на тонкоплёночном аморфном кремнии, который известен своей стойкостью к химически активным средам, а также позволяет создать планарный датчик уровня рН, что открывает возможность дальнейшей миниатюризации.

Серию кремниевых плёнок различной толщины выращивали методом магнетронного распыления на постоянном токе. Кремний осаждали на стеклянную подложку размером 25×25 мм при давлении $4 \cdot 10^{-4}$ Торр и токе разряда 100 мА. Варьирование толщины плёнок осуществляли путём изменения времени напыления. Для получения алюминиевых омических контактов на кремнии применяли метод термического испарения в вакууме. Полученные образцы использовали в качестве тонкоплёночного рН-датчика. Измерение рН-растворов с помощью тонкой плёнки кремния проводили по следующей методике: на плёнку аморфного кремния наносили 0.15 мкл исследуемого раствора лимонной кислоты $C_6H_8O_7$ с известным рН. На омические контакты устанавливали зонды установки Cascade Microtech PM 5 с характеристическим графиком Agilent B1500 A. Подавая напряжение на омические контакты, получали вольт-амперную характеристику (ВАХ), по которой анализировали изменение тока, протекающего в плёнке кремния при изменении уровня рН. Измерения ВАХ проводили для плёнок кремния с различной толщиной (150, 300, 450, 600 нм) и разными значениями рН (2, 3, 4) исследуемого раствора в диапазоне напряжений ± 20 В.

Для приготовления раствора лимонной кислоты с необходимым уровнем рН брали навеску вещества и растворяли в деионизованной воде. Варьируя массу навески, проводили измерения уровня рН с помощью рН-метра Vernier Labquest

с датчиком рН Vernier при постоянном перемешивании содержимого стакана (магнитная мешалка Yellow Line MSH basic, 600 об./мин).

На рис. 1 представлены результаты измерений в виде графика зависимости изменения тока при постоянном напряжении 20 В от рН раствора лимонной кислоты для плёнок различной толщины.

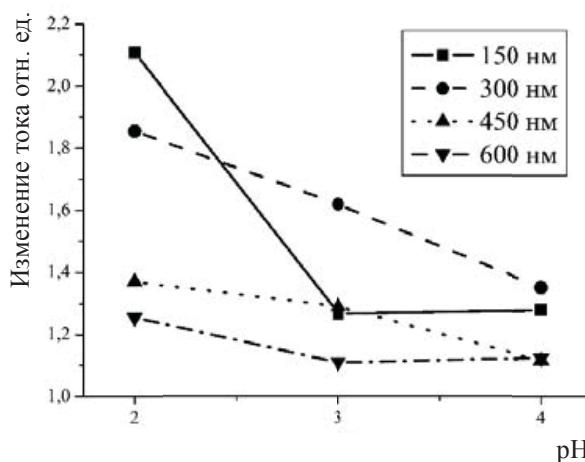


Рис. 1. Зависимость изменения тока от рН раствора лимонной кислоты

Полученная зависимость демонстрирует, что плёнка толщиной 150 нм отличается наибольшей чувствительностью при рН = 2, однако использование её в качестве датчика затруднительно из-за нелинейности характеристики, которая обусловлена малостью протекающего по столь тонкой плёнке тока и, как следствие, значительной погрешностью. При толщине 600 нм плёнка кремния наименее чувствительна к изменению кислотности среды. Толщины плёнок 300 и 450 нм являются наиболее оптимальными для создания датчиков кислотности, что можно объяснить высоким значением отношения поверхности к объёму плёнки, определяющим чувствительность датчика [5]. Характер изменения чувствительности датчика в зависимости от толщины плёнки связан с тем, что в случае тонкой плёнки полупроводникового материала свойства поверхности в значительной степени влияют на свойства объёма полупроводника. В данной работе изменение поверхностного заряда обуславливается наличием на поверхности плёнки капли раствора с определённым значением рН. В то же время токоперенос осуществляется по всему объёму плёнки. Таким образом, чем меньше толщина плёнки, тем большая часть её объёма



подвержена влиянию электрического поля, порождённого поверхностным зарядом.

Принцип работы датчика схож с механизмом действия ионоселективного полевого транзистора (рис. 2). Омические контакты – сток и исток

транзистора, слой естественного оксида SiO_x на поверхности плёнки кремния выполняет функцию подзатворного диэлектрика, а в качестве затвора выступает капля анализируемого раствора лимонной кислоты.

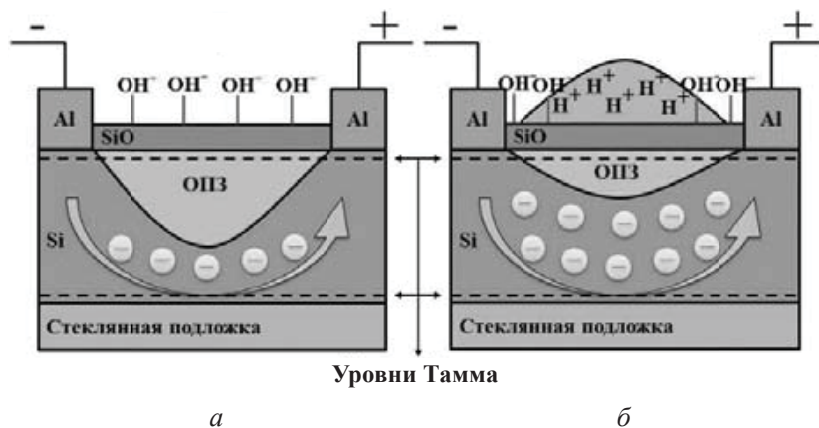


Рис. 2. Схематическое изображение процесса переноса заряда в структуре без лимонной кислоты (а) и во время нанесения лимонной кислоты (б)

Область пространственного заряда (ОПЗ), обедненная электронами, образуется в результате отталкивания электронов – основных носителей заряда в плёнке кремния n -типа и её отрицательно заряженной поверхности, покрытой оксидной пленкой, содержащей гидроксильные группы OH^- [6].

Кроме того, отрицательный заряд поверхности может быть обусловлен существованием уровней поверхностных дефектов (уровней Тамма), являющихся причиной локализации электронов на поверхности полупроводника.

Увеличение концентрации лимонной кислоты, соответственно концентрации протонов (т.е. снижение pH), приводит к изменению толщины обедненной области, уменьшая поле в ОПЗ, в результате чего происходит увеличение проводящего канала и, следовательно, проводимости плёнки кремния.

Таким образом, показана возможность создания датчиков на основе тонких плёнок аморфного кремния, чувствительных к pH внешней среды и обладающих монотонной зависимостью изменения тока в плёнке от величины pH среды. Стоит отметить, что для создания данного pH-датчика требуется всего две технологические операции – синтез плёнки кремния методом магнетронного распыления и напыление омических контактов термическим испарением в вакууме, что значительно проще и дешевле,

чем существующая технология производства подобных датчиков.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-02-31089мол_а).

Список литературы

1. Варфоломеев С. Д. Биосенсоры // Соросовский образоват. журн. 1997. № 1. С. 45–49.
2. Кукла А. Л., Лозовой С. В., Павлюченко А. С., Нагибин С. Н. Исследование метрологических параметров датчиков на основе pH-чувствительных полевых транзисторов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2013. № 2–3. С. 61–68.
3. Lee C. T., Chiu Y. S., Wang X. Q. Performance enhancement mechanisms of passivated InN/GaN-heterostructured ion-selective field-effect-transistor pH sensors // Sensors and Actuators B. 2013. Vol. 181. P. 810–815.
4. Дзядевич С. В. Биосенсоры на основе ионоселективных полевых транзисторов: теория, технология, практика // Биополимеры і клітина. 2004. Т. 20, № 1–2. С. 7–16.
5. Chen Y., Wang X., Erramilli S., Mohanty P. Silicon-based nanoelectronic field-effect pH sensor with local gate control // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89, iss. 22. P. 223512-223512-3.
6. Чукин Г. Д. Химия поверхности и строение кремнезема. М.: Принта, 2008. С. 171.