

УДК 538.975, 621.382.3

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ НАНОПРОВОЛОЧНЫХ СЕНСОРОВ ПРИ АДСОРБЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ*

М. А. Ильницкий, О. В. Наумова, Л. Н. Сафронов, В. П. Попов

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: ilnitsky@isp.nsc.ru*

Приводятся результаты численного 2D- и 3D-моделирования характеристик сенсоров на основе кремниевых нанопроволок, расположенных на слое изолятора, в целях определения оптимальных условий отклика на диэлектрические частицы. Рассматривается эффект экранирования нанопроволок диэлектрическими частицами в растворах с $\text{pH} = 7$, используемых в качестве среды транспортировки биологических объектов.

Ключевые слова: нанопроволоки, кремний на изоляторе, сенсор, моделирование.

Введение. В настоящее время ведутся интенсивные разработки нанопроволок (НП) и исследования по их применению в качестве высокочувствительных, не требующих маркеров сенсорных элементов для определения различных биологических или химических частиц в растворах и газах [1–6]. Принцип действия таких элементов основан на модуляции проводимости НП. Детектируемая частица действует как локальный виртуальный затвор, вызывая изменение заряда в НП, равное и противоположное знаку заряда частицы, адсорбируемой на поверхность (соответственно вызывая изменение проводимости НП).

Адсорбируемые на поверхность НП частицы могут быть не только заряжены, но и нейтральны. Адсорбция нейтральных частиц на поверхность НП также приводит к модуляции её проводимости, но уже за счёт экранирования заряда среды, окружающей сенсорный элемент.

Основным параметром сенсоров является чувствительность. Однако чувствительность — это комплексный параметр, зависящий от характеристик регистрируемых объектов (заряда, поляризуемости, коэффициента диффузии, констант адсорбции/десорбции частиц и т. д.), буферного раствора — электролита (концентрации ионов соли, наличия фоновых частиц и др.), конструктивных параметров системы сенсорный элемент — электролит, обеспечивающих вероятность встречи тестовых частиц с сенсорным элементом и уровень полезного сигнала. Для понимания процессов, происходящих в многофункциональной системе, и оптимизации её параметров (в целях увеличения чувствительности) используется моделирование характеристик системы. В частности, в [2] применялась кинетическая модель, учитывающая диффузию частиц в объёме электролита и процессы их связывания с поверхностью, позволившая найти зависимость времени отклика от размерности сенсорного элемента.

Целью данной работы являлось определение оптимальных условий для отклика НП-сенсора на диэлектрические частицы. Для этого использовались две статические модели сенсора с адсорбированной частицей на поверхности и без неё. Численное моделирование выполнялось в программе Setaurus Device из пакета TCAD компании "Synopsys".

*Работа выполнена при частичной поддержке Федеральной целевой научно-технической программы (грант № 02.740.11.0791) и Сибирского отделения РАН (интеграционный проект № 6.1.4).

Адсорбируемая частица вызывает локальное изменение потенциала в НП, который может быть распределён неравномерно. Поэтому в предлагаемой работе определялось изменение отклика НП-сенсора в зависимости от линейных размеров и места локализации частицы на нанопроволоке.

В качестве сенсорного элемента рассматривались кремниевые НП на изоляторе, их проводимость модулировалась напряжением на подложке структур КНИ, выполняющей роль управляющего электрода (затвора). Скрытый окисел структур КНИ в такой конструкции сенсора выполняет роль подзатворного диэлектрика, поэтому НП на изоляторе фактически является аналогом МОП-транзистора. Адсорбируемая частица на поверхности НП играет роль второго (виртуального) затвора, локально изменяющего её проводимость. Для определения отклика НП на адсорбцию частиц проводилось моделирование затворных характеристик КНИ-нанопроволок. В данной работе применяются $2D$ - и $3D$ -модели сенсорного элемента. Варьируемыми параметрами численного эксперимента являются размеры диэлектрических частиц и место их локализации на НП. В случае $2D$ -модели сенсора рассматриваются несколько длин НП (30, 200, 500, 1000 нм), в рамках $3D$ -модели сенсора — лишь наименьшая длина НП, равная 30 нм. Рассматривались контакты к проволоке (сток и исток МОП-транзистора) n -типа.

В модели НП окружены раствором с $pH = 7$, который наиболее часто используется в качестве среды транспортировки биологических объектов в экспериментах по обнаружению биочастиц [4–7].

Моделирование электрических характеристик проводилось на основе стандартной статической диффузионно-дрейфовой модели для электронов и дырок. Учитывалась зависимость подвижности электронов и дырок от концентрации легирующей примеси, перпендикулярного и продольного полей.

Пакет TCAD Sentaurus даёт возможность достаточно точно моделировать свойства полупроводниковых приборов в рамках $1D$ -, $2D$ - и $3D$ -моделей. Однако он не позволяет работать с электролитами и сложными химическими соединениями, используемыми в биохимических сенсорах. Поэтому в нашей модели сенсора в роли электролита выступает металлический электрод, находящийся под потенциалом, соответствующим потенциалу, создаваемому электролитом на поверхности диоксида кремния.

Поверхностный потенциал можно рассчитать согласно [8]:

$$2,303(pH_{pzc} - pH) = \frac{q\Psi_S}{kT} + \arcsin h\left(\frac{q\Psi_S}{\beta kT}\right), \quad (1)$$

где $\beta = \frac{2q^2 N_S \sqrt{(K_a K_b)}}{kT C_{DL}} = 0,15$; pH_{pzc} — уровень pH , при котором заряд на поверхности оксида равен нулю (для диоксида кремния $pH_{pzc} = 2,2$); K_a , K_b — константы химического равновесия; C_{DL} — ёмкость двойного слоя; N_S — концентрация мест связи для гидроксильных групп на поверхности оксида.

Применяемому нами водному электролиту с $pH \approx 7$ соответствует поверхностный потенциал величиной около $-0,17$ В.

Для имитации диэлектрической частицы берётся утолщение верхнего окисла различной формы (толщина 2,5 нм). Таким образом, в качестве регистрируемого объекта выступает кусок диоксида кремния в форме прямоугольного параллелепипеда. Выбор диоксида кремния позволяет задавать для частицы тот же поверхностный потенциал, что и для остальной проволоки.

При применении $2D$ -модели можно рассматривать нанопроволоки микронных длин, однако при этом не учитываются краевые эффекты, связанные с их боковыми гранями. В

случае 3D-модели можно наблюдать влияние боковых граней, однако размеры НП ограничены десятками нанометров. Как проволока, так и подложка имеют n -тип легирования (легированы фосфором). Общими конструктивными параметрами моделей являются: толщина окисла на поверхности НП 2,5 нм, длины сильно легированных (10^{20} см^{-3}) областей стока и истока 4 нм, длины средне легированных (10^{18} см^{-3}) областей стока и истока 1 нм, легирование кремниевой проволоки 10^{16} см^{-3} , длина кремниевой проволоки 30 нм, ширина и толщина слабо легированной кремниевой проволоки 10 нм, толщина скрытого диэлектрика 30 нм, легирование кремниевой подложки 10^{15} см^{-3} , толщина подложки 30 нм, ширина и длина подложки 40 нм. При расчёте токов в 2D-модели ширина сенсора считается равной 10 нм.

Рассчитываются зависимости тока стока НП-сенсора от напряжения на подложке V_g до ($I_0(V_g)$) и после ($I(V_g)$) адсорбции частиц. Отклик НП-сенсора на какую-либо частицу при заданном значении V_g определяется как отношение разницы тока стока с частицей и без неё к току стока без частицы, выраженное в процентах:

$$\Delta I/I_0 = (I - I_0)/I_0 \cdot 100 \%. \quad (2)$$

Рассматривается модельная ситуация, когда на верхнем окисле лежит затвор с потенциалом $-0,17 \text{ В}$. Напряжение между стоком и истоком $0,1 \text{ В}$ (0 на истоке, $0,1 \text{ В}$ на стоке). Напряжение на подложке V_g варьируется.

Результаты. На рис. 1 показаны профили распределения концентрации электронов вдоль НП-сенсора с частицей на поверхности НП и без неё, рассчитанные по 2D-модели при различных напряжениях на стоке. Видно, что с осаждением диэлектрической частицы концентрация электронов в НП под частицей возрастает, соответственно повышается элект-

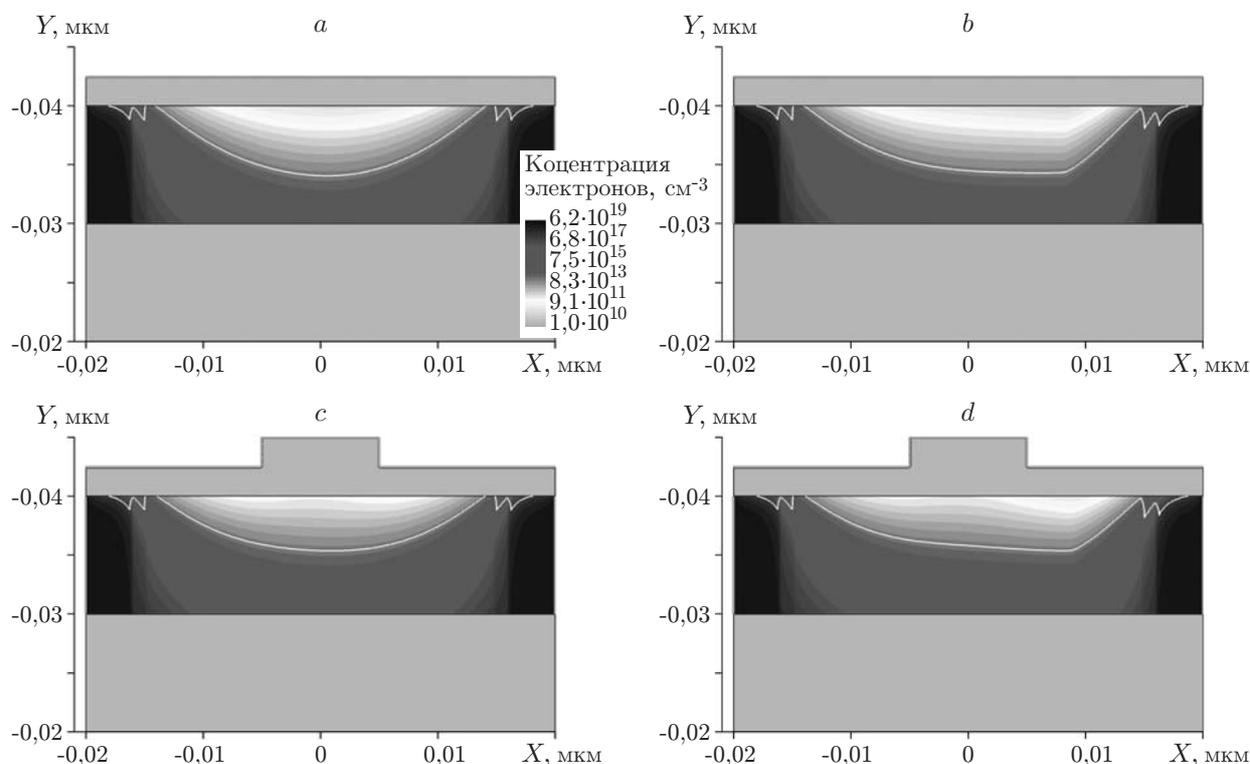


Рис. 1. Двумерные профили концентрации электронов: без частицы (a, b) и с частицей размером $10 \times 2,5 \text{ нм}$ (c, d) при двух напряжениях на стоке $0,01 \text{ В}$ (a, c) и $0,1 \text{ В}$ (b, d). Напряжение на подложке 2 В . Длина НП 30 нм

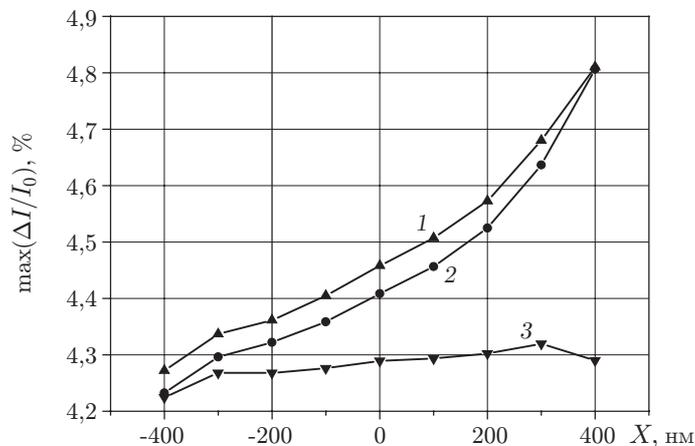


Рис. 2. Зависимости максимального значения отклика $2D$ -модели КНИ-нанопроволочного сенсора от положения частицы на НП при различном напряжении на стоке: кривая 1 — 1 В, 2 — 0,1 В, 3 — 0,01 В. Положение $x = 0$ соответствует середине длины нанопроволоки, $x = -500$ нм — граница истока и проволоки, $x = 500$ нм — граница со стоком

ронный ток, т. е. осаждённая на нанопроволоку диэлектрическая частица действует как положительный заряд на окисле, покрывающем нанопроволоку. Это связано с потенциалом $-0,17$ В на верхнем окисле и более высоким потенциалом в нанопроволоке n -канального сенсора в рабочем режиме (на подложке положительный потенциал). В случае частицы толщиной 2,5 нм и площадью 10×10 нм положительный заряд, эквивалентный такой частице, примерно равен заряду электрона.

Также из рисунка видно, что потенциалы стока и истока задают неравномерность потенциала в НП, а с увеличением разницы потенциалов стока и истока распределение электронов становится менее симметричным относительно центра проволоки.

На рис. 2 показано изменение максимального значения отклика $2D$ -модели НП в зависимости от положения частицы (размером $10 \times 2,5$ нм) на нанопроволоке по её длине (для 1 мкм нанопроволоки) при различных значениях напряжения на стоке (0,01, 0,1 и 1 В). Видно, что с приближением частицы к стоку и ростом напряжения на стоке отклик НП-сенсора увеличивается. Это связано с тем, что величина заряда, эквивалентного диэлектрической частице, определяется также потенциалом в НП, которая является одной из обкладок конденсатора (на другой обкладке всегда $-0,17$ В), следовательно, одна и та же диэлектрическая частица, помещённая в разные точки на нанопроволоке, должна влиять на НП как разные величины заряда. Поскольку потенциал стока выше потенциала истока, то разница потенциалов на обкладках ($-0,17$ В и потенциал в НП) больше, а значит, больше заряд, эквивалентный частице. Поэтому отклик на частицу, расположенную вблизи стока, выше, чем вблизи истока.

Таким образом, разброс положения коротких диэлектрических частиц на длинной проволоке может быть источником разброса величин отклика сенсора. Для уменьшения этого разброса нужно снижать напряжение между стоком и истоком.

Очевидно, что значение отклика сенсорного элемента на адсорбируемую диэлектрическую частицу (группу частиц) зависит от соотношения между линейными размерами НП и частицы (группы частиц).

На рис. 3 приведены зависимости максимального значения отклика от длины частицы для $2D$ -модели сенсоров с различной длиной НП. Максимальная длина частицы равна длине нанопроволоки. Частица расположена строго по центру нанопроволоки (по длине),

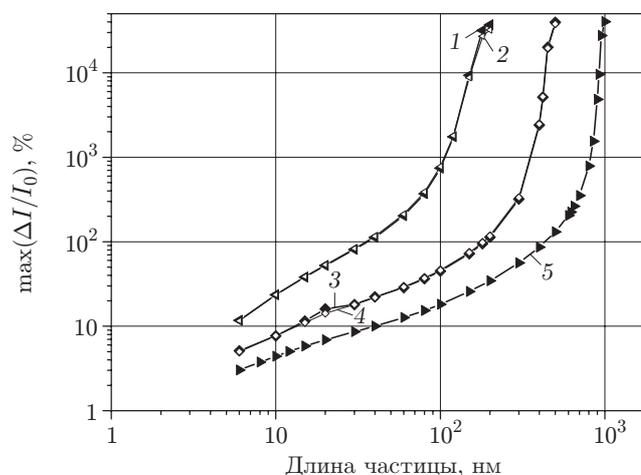


Рис. 3. Зависимости максимального значения отклика от длины частицы для 2D-модели КНИ-нанопроволочного сенсора. Толщина частицы 2,5 нм. Длина НП: кривые 1, 2 — 200 нм, 3, 4 — 500 нм, 5 — 1000 нм. Напряжение на стоке: кривые 1, 3, 5 — 0,1 В, 2 — 0,02 В, 4 — 0,05 В

т. е. с увеличением длины частицы её края одинаково приближаются к стоку и истоку. Для компенсации влияния потенциала стока рассматривались два варианта потенциала: 0,1 В для всех длин и в N раз меньше для проволоки в N раз короче 1000 нм (0,05 В для 500 нм НП и 0,02 В для 200 нм НП).

Видно, что с увеличением длины частицы отклик сенсора повышается, а потенциал стока во всех случаях достаточно мал, чтобы не влиять на вид зависимости. Кроме того, значительный рост отклика сенсора с увеличением длины диэлектрической частицы наблюдается, когда длина частицы больше половины длины проволоки.

Таким образом, для достижения максимального отклика сенсора на единичную диэлектрическую частицу линейные размеры НП и частицы должны быть сопоставимы.

На рис. 4 представлены двумерные профили распределения концентрации электронов в НП при различном расположении частицы на НП: на ребре, на верхней грани, на боковой грани. Показаны поперечные сечения через середину НП по её длине для 3D-модели с длиной НП 30 нм, толщиной и шириной 10 нм.

На рис. 5 приведены зависимости отклика сенсора на адсорбируемую частицу от напряжения на подложке, соответствующие конфигурациям частиц на НП (см. рис. 4). Видно, что отклик сенсора максимален, когда частица расположена на боковой грани вблизи основания НП. Причём для расположенных у основания НП частиц размером 10×10 и 10×5 нм отклик сенсора сравним, т. е. основной вклад в отклик на диэлектрическую частицу на боковой грани вносит её нижняя часть. Для частиц, расположенных на верхней грани НП, на ребре НП или в верхней части боковой грани НП, отклик сенсора существенно ниже, чем для частицы, находящейся в нижней части боковой грани.

Из рис. 5 также видно, что для частиц, локализованных на боковой грани НП, максимум отклика наблюдается при напряжении на подложке $V_g = 9$ В, а для частиц на верхней грани (или ребре) — при $V_g = 4$ –5 В. Как понятно из рис. 4, при $V_g = 4$ В кремниевая НП находится в состоянии обеднения, а при $V_g = 9$ В часть проволоки вблизи границы со встроенным окислом будет в режиме обогащения (вблизи встроенного окисла наблюдается электронный канал). Таким образом, для оптимальной регистрации частиц, расположенных на верхней грани НП, проволока должна быть в режиме обеднения, для регистрации частиц, лежащих сбоку от НП, — в режиме обогащения.

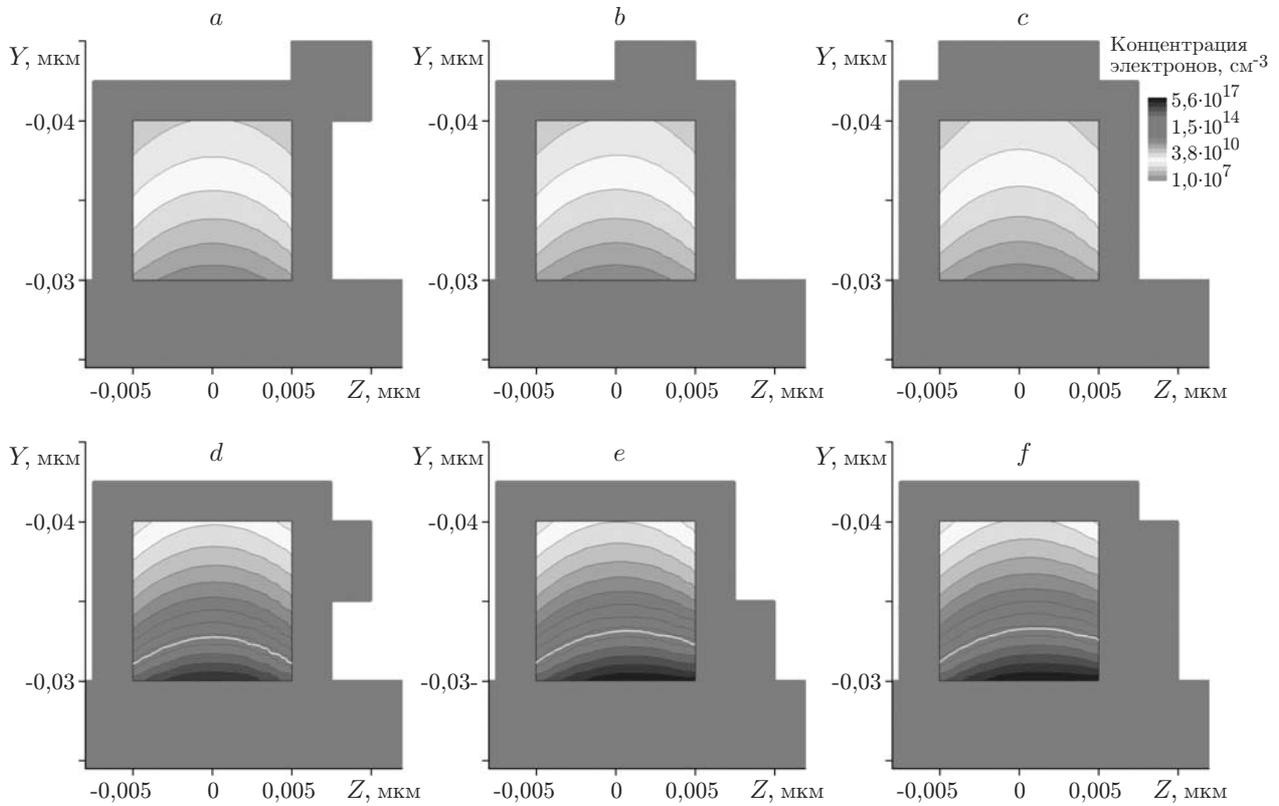


Рис. 4. Двумерные профили распределения концентрации электронов для разных положений и размеров частицы на НП (3D-модель): ширина частицы 5 нм (*a*, *b*, *d*, *e*) и 10 нм (*c*, *f*); $V_g = 4$ В (*a*–*c*) и $V_g = 9$ В (*d*–*f*); напряжение на стоке 0,1 В

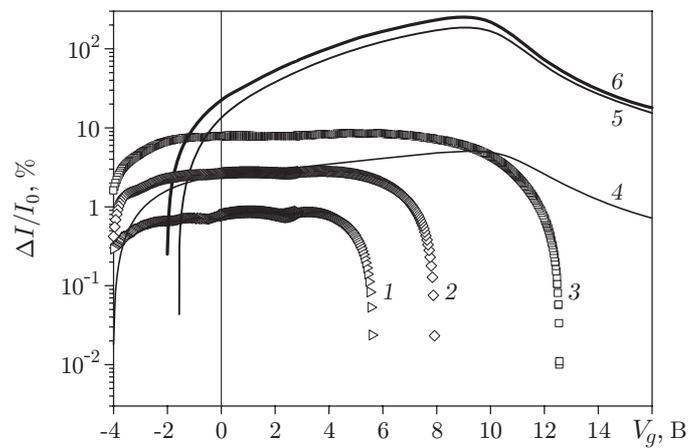


Рис. 5. Зависимости отклика 3D-модели НП-сенсора от напряжения на подложке для разных размеров и расположений частицы на НП: кривые 1–6 соответствуют рис. 4, *a*–*f*. Длина НП 30 нм, толщина и ширина 10 нм. $V_{ds} = 0,1$ В

Из рис. 4 видно, что распределение концентрации электронов в НП слабо изменяется при осаждении частицы на верхнюю грань или ребро. Более существенные изменения в распределении концентрации электронов наблюдаются при осаждении частицы на боковую грань. За счёт экранирования диэлектрической частицей отрицательного потенциала раствора область обеднения в нанопроволоке под частицей уменьшается. Соответственно ранее обеднённая носителями область под частицей обогащается электронами, электронный канал расширяется, а концентрация электронов и плотность электронного тока возрастают.

Заключение. В результате проведённого в данной работе моделирования отклика n -канального КНИ-нанопроволочного сенсора на адсорбцию диэлектрических частиц было показано, что экранирование электролита нейтральной частицей в случае нанопроволочного сенсора n -типа эквивалентно адсорбции на НП положительно заряженной частицы. Смещение диэлектрической частицы от истока к стоку приводит к увеличению отклика НП-сенсора, для уменьшения этого эффекта необходимо уменьшать разницу потенциалов между стоком и истоком.

КНИ-нанопроволока, находящаяся в состоянии обеднения, обеспечивает максимальный отклик при регистрации нейтральных частиц, адсорбированных на верхней грани, в то время как НП, находящаяся в режиме обогащения, — максимальный отклик к нейтральным частицам, адсорбированным на боковой грани нанопроволоки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stern E., Klemic J. F., Routenberg D. A. et al. Label-free immunodetection with CMOS-compatible semiconducting nanowires // Nature. 2007. **445**, Is. 7127. P. 519–522.
2. Nair P. R., Alam M. A. Performance limits of nanobiosensors // Appl. Phys. Lett. 2006. **88**, N 23. 233120.
3. Pui T.-S., Agarwal A., Ye F. et al. Ultra-sensitive detection of adipocytokines with CMOS-compatible silicon nanowire arrays // Nanoscale. 2009. **1**, N 1. P. 159–163.
4. Gao X. P. A., Zheng G., Lieber C. M. Subthreshold regime has the optimal sensitivity for nanowire FET biosensors // Nano Lett. 2010. **10**, N 2. P. 547–552.
5. Naumova O. V., Fomin B. I., Nasimov D. A. et al. SOI nanowires as sensors for charge detection // Semicond. Sci. Technol. 2010. **25**, N 5. 055004.
6. Наумова О. В., Фомин Б. И., Сафронов Л. Н. и др. Кремниевые нанопроволочные транзисторы для электронных биосенсоров // Автометрия. 2009. **45**, № 4. С. 6–11.
7. Landheer D., Aers G., McKinnon W. R. et al. Model for the field effect from layers of biological macromolecules on the gates of metal-oxide-semiconductor transistors // Journ. Appl. Phys. 2005. **98**, N 4. 044701.
8. Nikolaidis M. G., Rauschenbach S., Bausch A. R. Characterization of a silicon-on-insulator based thin film resistor in electrolyte solutions for sensor applications // Journ. Appl. Phys. 2004. **95**, N 7. P. 3811–3815.

Поступила в редакцию 5 июня 2012 г.