

Nowe materiały dielektryczne do półprzewodnikowych przetworników jonoczułych typu ISFET

1. WPROWADZENIE

Chemosensorowe własności polegają na tym, że na granicy faz (membrana - elektrolit) pojawia się różnica potencjałów, która jest zależna od aktywności (stężenia) jonów w roztworze.

Półprzewodnikowe przetworniki jonoczułe ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor), powstałe na bazie tranzystorów MOSFET, wykorzystują elektrochemiczne własności warstw bramkowych oraz efekt pola. Sterowanie przewodnością elektryczną kanału odbywa się za pomocą poprzecznego pola elektrycznego, tworzącego się na granicy faz, działającego poprzez warstwę dielektryka bramki.

Różnica potencjałów E_c pomiędzy roztworem a powierzchnią membrany opisana jest równaniem Nernsta [5]:

$$E_c = E_o + \frac{2,303 RT}{zF} \log (a_i + K_{ij} a_j) \quad 1$$

gdzie:

E_o - potencjał standardowy elektrody jonoczułej,

R - uniwersalna stała gazowa,

T - temperatura bezwzględna,

z - wartościowość jonów mierzonych,

F - stała Faraday'a,

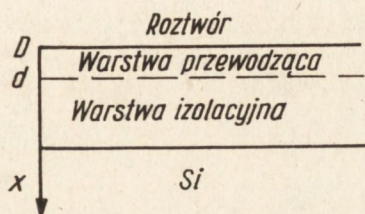
a_i - aktywność jonów mierzonych,

a_j - aktywność jonów zakłócających,

K_{ij} - współczynnik selektywności jonów mierzonych do jonów zakłócających.

Na granicy faz elektrolit - membrana jonoczuła zachodzą zjawiska (jonowymienność, specyficzna adsorpcja jonów i cząsteczek jednego rodzaju,

adsorpcja i orientacja polarnych cząsteczek, deformacja i polaryzacja atomów i cząsteczek w niejednorodnym polu siłowym warstwy granicznej) w wyniku których w obszarze granicznym wytwarza się podwójna warstwa elektryczna. W wyniku reakcji jonów z roztworu z membraną, do membrany przechodzą jony aż do ustalenia się równowagi elektrochemicznej, co powoduje pojawienie się w membranie ładunków. Rysunek 1 przedstawia morfologię układu Si - dielektryk - roztwór proponowaną przez Lauksa i Zemę [3].



Rys. 1. Schemat układu Si-dielektryk-roztwór.

Rozkład pola elektrycznego w membranie określa równanie [3]:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)^2 = \frac{\beta^2}{4} E^4 - \frac{q\beta\tau}{\varepsilon} E^2 + \lambda$$

2

gdzie: $\beta = q/kT$,

$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ stała dielektryczna ośrodka,

$$\tau = \frac{\varepsilon\beta}{2q} E_d^2 - \sum_i C_{id},$$

$$\lambda = \left(\frac{q}{\varepsilon}\right)^2 \left[\left(\frac{q_d}{q}\right)^2 - \left(\sum_i C_{id}\right)^2 + \tau^2 \right],$$

T - temperatura bezwzględna,

q - ładunek elementarny,

g - gęstość ładunku nadmiarowego w membranie,

C_i - stężenie jonów i w elektrolicie.

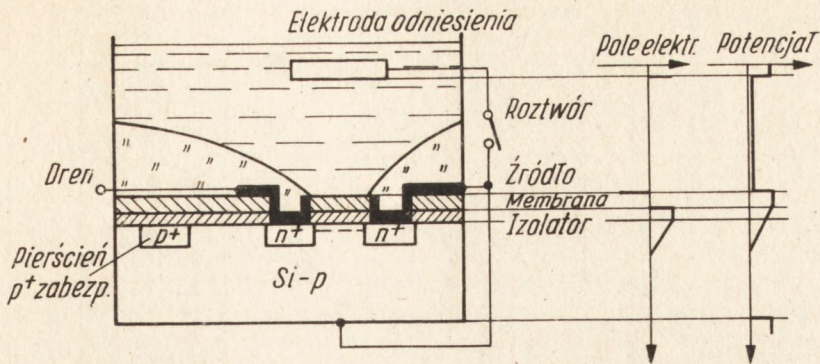
Uproszczony schemat układu ISFET - elektrolit - elektroda odniesienia oraz rozkład podstawowych wielkości elektrycznych przedstawia rysunek 2 [4].

W półprzewodnikowych przetwornikach jonoczułych typu ISFET ważną rolę odgrywa warstwa naniesiona na powierzchnię bramki przyrządu. Do zadań jej należy [5]:

- ochrona bramki przed bezpośrednim działaniem roztworu,
- uzyskanie maksymalnie dużej selektywności dla jednego rodzaju jonów (bariera energetyczna przejścia oznaczanych jonów musi być niższa niż dla jonów pozostałych).

Podstawowe własności ISFET-ów dla różnych materiałów bramkowych.

Oznaczany jon	Membrana	Dielektryk	Zakres stężeń pH	Czułość mV/pH	Czas odpowiedzi s 95%	Dryf mV/h	Czas życia	Współczynnik selektywności
H ⁺	SiO ₂	SiO ₂	3 - 10	25-30 pH 7 30-35 pH 7	1	1.2	kilka godz.	K _{H⁺}/K⁺ = 10⁻⁵ K_{H⁺}/Na⁺ = 10⁻⁶ K_{H⁺}/Ca⁺⁺ = 10⁻⁶}}}
	SiO ₂ -Si ₃ N ₄	SiO ₂ -Si ₃ N ₄	1 - 13	46 - 56	1	3	60 dni	K _{H⁺}/K⁺ = 10⁻⁹ K_{H⁺}/Na⁺ = 10⁻⁸ K_{H⁺}/Ca⁺⁺ = 10⁻⁸}}}
	Si ₃ N ₄	SiO ₂	0 - 14	56	0.1	0.8	60 dni	K _{H⁺}/K⁺ = 10⁻⁷ K_{H⁺}/Na⁺ = 10⁻⁷ K_{H⁺}/Ca⁺⁺ = 10⁻⁷}}}
	Al ₂ O ₃	SiO ₂ -Si ₃ N ₄	1 - 13	52 - 58	0.1	0.3	60 dni	



Rys. 2. a) układ elektroda odniesienia-elektrolit-ISFET,
b) rozkład pola elektrycznego i potencjału w układzie.

Jak dotychczas zbadano przydatność dla ISFET-ów następujących dielektrycznych materiałów warstwowych: SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$, Si_3N_4 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. W tabelicy 1 zestawiono podstawowe własności ISFET-ów przy zastosowaniu różnych materiałów bramkowych [4, 5, 6].

W artykule niniejszym prezentowane są nowe materiały dielektryczne BN (borazon) i Ta_2O_5 a zwłaszcza ich badania jako materiałów bramkowych ISFET-ów (oznaczanie jonów H^+ - wskaźniki pH).

Warstwy dielektryczne były wytwarzane metodą RIP (Reaktywno Impulsowa Plazma) w Instytucie Inżynierii Materiałowej PW [1, 2]

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1 Metodyka pomiarowa

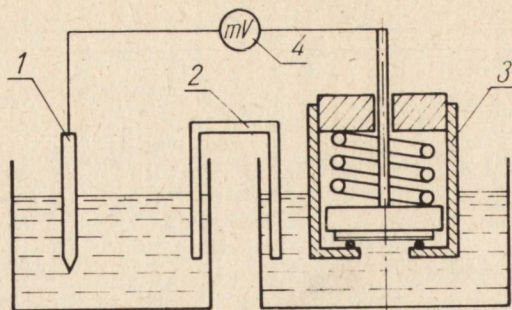
Badanie własności chemosensorowych warstw dielektrycznych prowadzono dwoma sposobami:

- pomiar zmian napięcia ogniwa elektrochemicznego (elektroda kalomelowa - elektrolit - płytka Si/dielektryk) w funkcji pH,
- pomiar zależności zmian napięcia bramka-źródło (U_{GS}) w funkcji pH przy $I_d, U_D = \text{const}$.

Do badań zmian napięcia ogniwa elektrochemicznego w funkcji pH elektrolitu (a) zastosowano układ pomiarowy przedstawiony na rysunku 3.

Elektrodę pomiarową stanowi płytka monokrystalicznego krzemu $\langle 111 \rangle$ typu p/ $S = 0.01 \Omega\text{m}$ / pokryta cienką warstwą SiO_2 / $\sim 50 \text{Å}$ / na którą nanoszono warstwę dielektryka / β -BN, Ta_2O_5 / o grubości $\sim 1000 \text{Å}$.

Do badań zmian U_{GS} w funkcji pH (b) używano ISFET-ów wytwarzanych w Instytucie Technologii Elektronowej a pomiary wykonywano w Instytucie Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej PAN.



Rys. 3. Schemat układu pomiarowego ogniwa elektrochemicznego. 1 - elektroda kalomelowa-odniesienia ($E_0 = 0.247 \text{ V}$) zanurzona w roztworze nasyconego KCl; 2 - klucz elektrochemiczny wypełniony mieszaniną KCl i żelatyny; 3 - uchwyt elektrody Si/dielektryk zanurzony w roztworze o danym pH (wodne roztwory NaOH i HCl); 4 - multimetr V640.

W tym przypadku warstwa SiO_2 , bezpośrednio przylegająca do powierzchni bramki, była nanoszona metodą CVD i posiadała grubość $\sim 800 \text{ \AA}$. Natomiast warstwy $\beta\text{-BN}$; Ta_2O_5 nanoszone na SiO_2 posiadały grubość $\sim 1000 \text{ \AA}$. ISFET-y były badane jako układy o wspólnym źródle przy wykorzystaniu elektrody kalomelowej jako elektrody odniesienia.

2.2. Chemosensorowe własności warstwy $\beta\text{-BN}$.

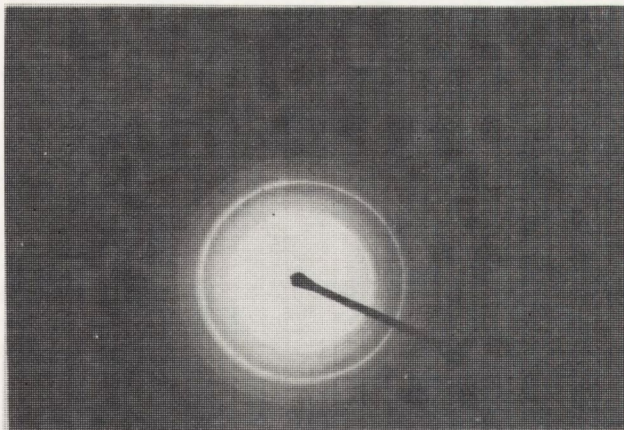
Warstwy nanoszone metodą RIP, w generatorze współosiowym z elektrodą sirodkową nieerodującą (Ta). Jako gazu reagentu używano mieszaninę ($\text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{N}_2$). Plazmę impulsową wytwarzano przy ciągłym przepływie gazu; ciśnienie w reaktorze wynosiło $p = 0.01 - 0.1 \text{ hPa}$. Stosowano energię rozkładania 1600 J .

Azotek boru odmiany alotropowej β zwany borazonem posiada strukturę diamentopodobną. Charakteryzuje się spinelem sp^3 . Podstawowe własności jego przedstawione są w tabeli 2.

Tabela 2

Podstawowe własności warstw $\beta\text{-BN}$.

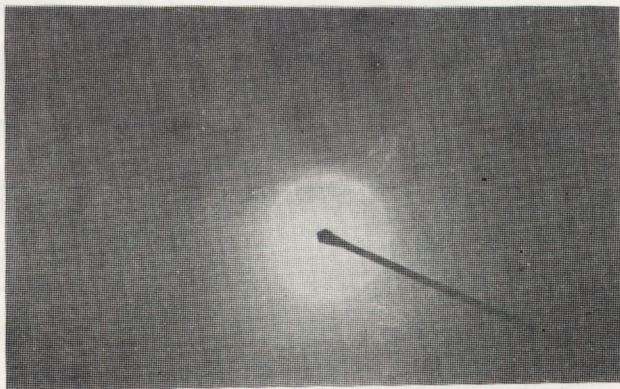
Typ sieci	regularna
Stała sieciowa	3.615 \AA
Gęstość	3.47 g/cm^3
Temperatura topnienia	3000 K
Opór właściwy	$10^4 - 10^8 \text{ \Omega m}$
Twardość wg Mohsa	10
Szerokość przerwy energetycznej	$4.8 : 10^{-19} \text{ J (3eV)}$.



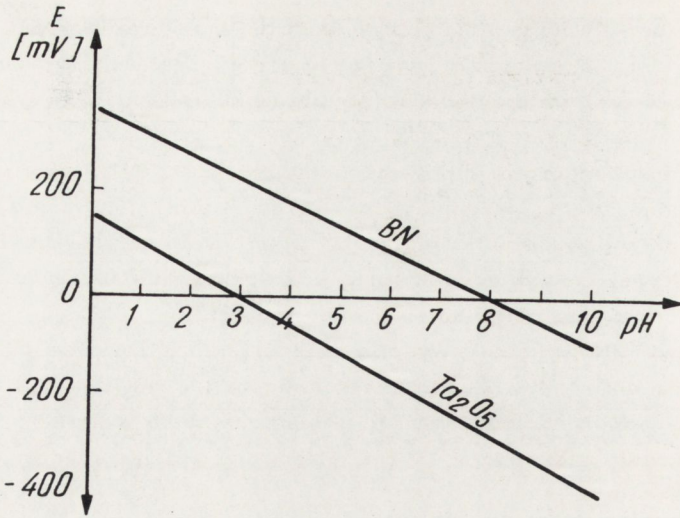
Rys. 4. Elektronogram warstwy β -BN (metoda RIP).



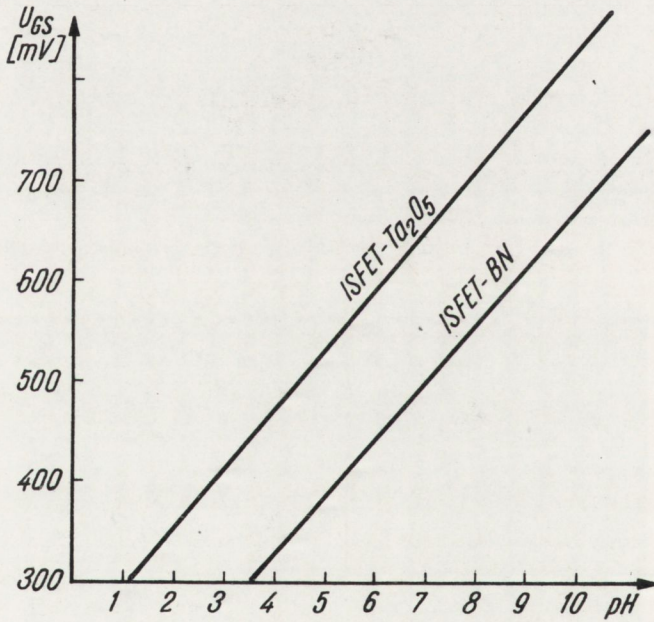
Rys. 5. Obraz z transmisyjnego mikroskopu elektronowego warstwy β -BN.



Rys. 6. Elektronogram warstwy Ta_2O_5 .



Rys. 7. Zależność zmian napięcia ogniwa elektrochemicznego od pH.



Rys. 8. Zależność zmian napięcia U_{GS} od pH.

Na rysunku 4 przedstawiony jest typowy elektronogram warstwy BN otrzymanej metodą RIP. Warstwy te wykazują wyraźną dyfrakcję materiału krystalicznego. Rozszerzenie prążków dyfrakcyjnych oraz obraz mikroskopowy (rys. 5) wykazały, że są one ultradrobnoziarniste.

Własności chemosensorowe typowego układu Si-SiO₂-BN, badanego metodą ogniwa elektrochemicznego, przedstawione są na rysunku 7. Na rysunku 8 przedstawiono zależność zmian napięcia U_{GS} w funkcji pH dla ISFET-u z membraną BN. Pomiaru dokonano stosując miareczkowanie 0.2 molowego kwasu cytrynowego 0.2 molowym cytrynianem dwuamonowym.

Jak widać warstwy BN wykazały wysoką czułość, która zależnie od metody badawczej wynosiła: dla ogniwa elektrochemicznego 47.5 mV/pH a dla charakterystyki U_{GS} = f/pH/ odpowiednio 57 mV/pH. Ponadto badane materiały bramkowe pracowały w zakresie stężeń 1 - 10 pH. Membrany BN nie ulegały rozkładowi w badanych roztworach.

2.3. Chemosensorowe własności warstwy Ta₂O₅.

Warstwy nanoszono metodą RIP stosując w generatorze współosiowym elektrodę tantalową (erodującą). Wyładowanie impulsowe przeprowadzono w ciągłym przepływie tlenu, przy ciśnieniu panującym w komorze reakcyjnej ~ 0.1 hPa.

Energia rozładowania wynosiła 2500 J.

Podstawowe własności α - Ta₂O₅ przedstawione są w tabeli 3.

Tabela 3

Podstawowe własności α - Ta₂O₅

Typ sieci	tetragonalna
Stałe sieci	a _o = 3.81 Å, c _o = 35.68 Å
Gęstość	8.2 g/cm ³
Temperatura topnienia	2073 K
Opór właściwy	5 · 10 ⁸ Ω m
Szerokość przerwy energetycznej	6.72 · 10 ⁻¹⁹ J (4.2 eV)

Badania składu fazowego warstw przy pomocy TEM wykazały, że warstwy zawierają niestechiometryczne tlenki tantalum oraz α - Ta₂O₅. Warstwy wykazują ultradrobnoziarnistość. Typowy elektronogram warstwy Ta₂O₅ naniesionej metodą RIP przedstawia rysunek 6.

Badania własności chemosensorowych warstw Ta_2O_5 przeprowadzono analogicznie jak warstw BN. Warstwy badane wykazały czułość odpowiednią: 52 mV/pH dla metody ogniwa elektrochemicznego i 59 mV/pH dla $U_{GS} = f(\text{pH})$. Zakres stężeń wynosił 1 - 10 pH. Membrany nie ulegały rozkładowi w badanych roztworach. Wyniki badań typowych warstw przedstawiono na rysunku 7,8.

3. PODSUMOWANIE

Eksperyment wykazał, że warstwy dielektryczne BN, Ta_2O_5 wykazują własności chemosensorowe i można je stosować jako membrany w półprzewodnikach przetwornika jonoczułych typu ISFET (wskaźniki pH). Własności ISFET-ów z membraną BN, Ta_2O_5 są porównywalne do przetworników z membraną Si_3N_4 . Ponadto w eksperymencie stwierdzono przydatność metody plazmowej RIP do nanoszenia warstw dielektrycznych - bramkowych przetworników typu ISFET.

(Tekst dostarczono 15.I.1982)

LITERATURA

1. M.Sokołowski, A.Sokołowska, Thin Solid Films, **80** (1981), 249-254.
2. M.Sokołowski, A.Sokołowska, Journal of Crystal Growth, **52**, (1981), 165-167.
3. L.R.Lauks, J.N.Zemel, IEEE Trans. on Electron Dev, **vol ED-26**, (1979), 1959-1964.
4. P.W.Cheung, W.H.Ko, D.J.Fung, Theory, Desing and Biomedical Applications of Solid State Chemical Sensors. CRS PRESS, 1978.
5. H.Abe, M.Esaski, T.Matsno, IEEE Trans. on Electron Dev, **vol ED-26**, (1979), 1939-1957.
6. I.Wasow, Żurnal Prikladnoj Chimii, **vol 42** (1979), 3-17.