

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

Физический факультет

кафедра АТОМНОЙ ФИЗИКИ, ФИЗИКИ ПЛАЗМЫ И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ
лаборатория КРИОЭЛЕКТРОНИКИ

**ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛЕВЫЕ И ЗАРЯДОВЫЕ СЕНСОРЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО НАНОПРОВОДА**

Курсовая работа

Студента II курса

Божьева И.В.

Научный руководитель

с.н.с. лаборатории криоэлектроники

Физического факультета

МГУ им. М.В. Ломоносова

к.ф.-м.н. Крупенин В. А.

Москва, 2012

Введение

Развитие нанотехнологий в последние десятилетия привело к возможности создания устройств сверхмалых размеров. В наше время возможно изготовление устройств, отдельные части которых имеют размеры порядка 1-100 нанометров. Есть несколько причин, делающих интересным исследование объектов нанометровых размеров. Во-первых, они сопоставимы по размерам с большинством биологических объектов, таких как белки, молекулы ДНК и различные нуклеиновые кислоты. Это делает наноустройства удобным звеном, связывающим наномир с обычными научными инструментами, что может позволить сделать его изучение гораздо более простым, быстрым и дешевым. Во-вторых, это новый класс устройств, обладающих уникальными физическими и химическими свойствами, которые обусловлены их размерами. Например, большое значение отношения площади поверхности к объему нанобъекта, следствием которого является близость к поверхности большей части его атомов. Эта близость играет важную роль в определении химических, физических и, в частности, электрических свойств таких объектов. Их проводимость будет сильно зависеть от окружения, будь то заряженные молекулы или управляющий затвор. Это делает их отличной базой для создания молекулярных сенсоров.

За последние 15 лет было разработано множество таких сенсоров с использованием различных нанобъектов в качестве чувствительного элемента [1] (нанопровода, кантилевер, углеродные нанотрубки, квантовые точки, наноленты и нанопленки). Многие из этих датчиков весьма специфичны, имеют высокую чувствительность и малое время отклика. Однако, некоторые из них обладают критическими для биосенсора недостатками, а другие проигрывают нанопроводам по большинству главных параметров. Например, для создания нанобиосенсора на основе квантовых точек, обычно требуется использование сложных оптических систем для непосредственного получения полезной информации, применение которых значительно усложняет процесс работы с ними. Использо-

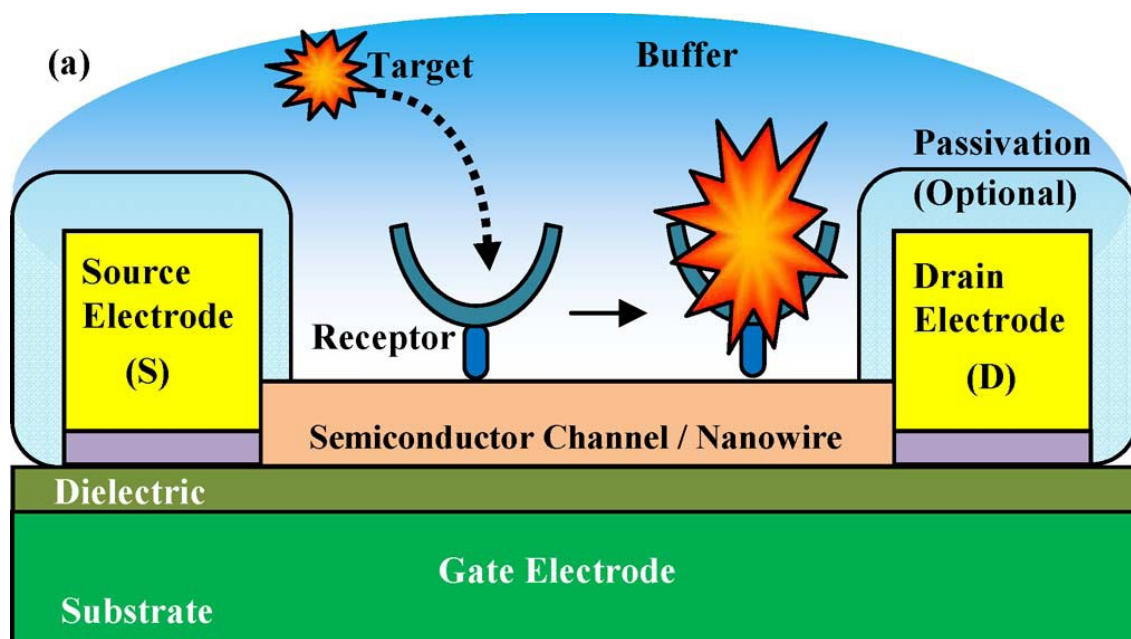


Рис. 1: Сенсор на основе полевого транзистора с нанопроводом

вание датчиков, основанных на полевом транзисторе с каналом-нанопроводом, позволяет использовать более простое и компактное оборудование. Принципиально они основаны на изменении проводимости канала транзистора при изменении концентрации исследуемых биомолекул. Такие датчики должны значительно упростить исследования во многих областях медицины, биологии и химии, значительно ускорить процесс разработки новых лекарств и диагностики вирусных заболеваний. Они позволяют в режиме реального времени измерять концентрацию искомым молекул без использования каких-либо дополнительных устройств и химических реагентов.

Принцип работы

Принципиальная схема биосенсора изображена на рисунке 1. В основе лежит стандартный для микроэлектроники полевой транзистор: между стоком и истоком располагается полупроводниковый нанопровод. К стоку и истоку подведены металлические электроды. Транзистор отделен от проводящего слоя,

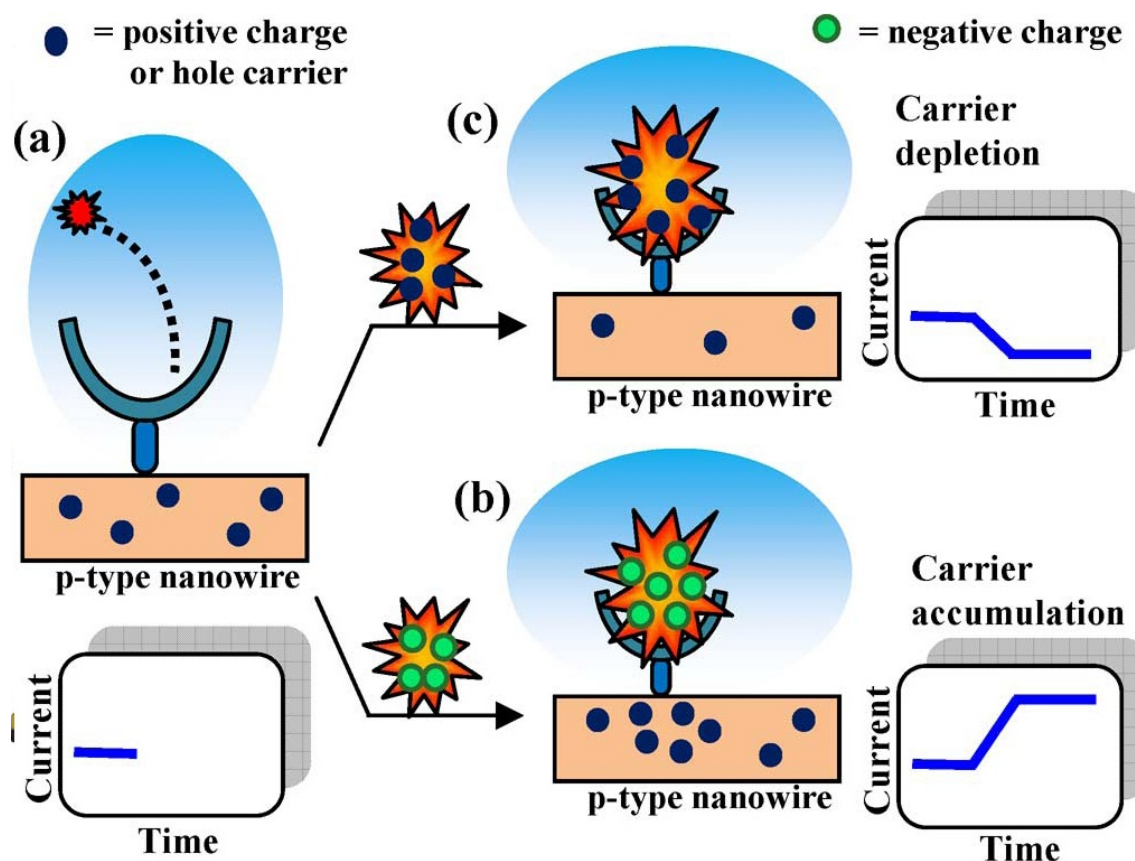


Рис. 2: Принцип работы биосенсора на основе нанопровода

который может использоваться в качестве затвора, диэлектриком толщины порядка 200 нм.

Величина тока, протекающего через полупроводниковый канал транзистора, зависит от напряженности электрического поля, в котором он находится. Поскольку каналом является тонкий (менее 100 нм в диаметре) кремниевый нанопровод, даже небольшие локальные изменения поля вблизи тела нанопровода способны существенно изменить его проводимость. Примером таких локальных возмущений поля могут быть поверхностные заряды или биологические молекулы, приближающиеся к поверхности нанопровода. Для фиксации заряженных частиц вблизи нанопровода, к его поверхности прикрепляются специальные молекулы-рецепторы, которые зацепляют только определенные, нужные для исследования, биомолекулы.

Перераспределение зарядов, возникающее после характерной реакции присоединения биомолекулы к рецептору, влияет на концентрацию носителей заряда в полупроводнике. Это хорошо проиллюстрировано на рисунке 2. Пусть нанопровод изготовлен из полупроводника р-типа, а рецепторы выбраны так, что они зацепляют отрицательно заряженные молекулы. За счет Кулоновских сил в полупроводнике увеличится концентрация дырок и проводимость увеличится. Если же рецепторы рассчитаны на положительно заряженные молекулы, проводимость такого нанопровода будет уменьшаться с увеличением количества зацепленных молекул. Если же нанопровод изготовлен из полупроводника п-типа, то картина обратна описанной: положительно-заряженные молекулы будут улучшать проводимость, отрицательно-заряженные уменьшать ее. Аналитическое решение задачи проводимости нанопровода в зависимости от количества заряженных частиц на поверхности в различных приближениях проведено в различных работах, например [2], однако это нетривиальная задача, так как до конца не понятен механизм изменения проводимости. Использование представлений квантовой теории пока не представляет возможным расчет для проводов длиной более 10 нм, а изготовление и измерение таких проводов для экспериментального обоснования полученных результатов на сегодняшний день не возможно. Таким образом, измеряя ток между стоком и истоком, мы можем судить о изменении концентрации исследуемых биомолекул.

Изготовление

В качестве материала для изготовления нанопроводов используются пластины кремния на изоляторе (КНИ, англ. SOI - silicon on insulator). Структуры транзисторов формируются в верхнем слое кристаллического кремния методом реактивно-ионного травления кремния через алюминиевую маску [3]. Для формирования маски на пластину КНИ методом центрифугирования наносится тонкий слой резиста. Затем с помощью электронной литографии в резисте

формируется рисунок нанопроводов. После проявления резиста в смеси изопропанола и толуола (Рис. 3(А)) на поверхность образца напыляется тонкий слой алюминия. Алюминий, напыленный на резист удаляется вместе с резистом в ацетоне, так называем процесс "взрыва" (lift-off). После этого на кремнии остается рисунок из алюминия, который служит маской для травления кремния (Рис. 3(Б)). Перенос рисунка алюминиевой маски в верхний слой кремния происходит в результате реактивного ионного травления кремния в атмосфере газа SF_6 . После травления металлическая маска удаляется в слабом щелочном растворе. Таким образом формируется структура из нанопроводов с контактными площадками (Рис. 3(В)).

Для формирования подводящих металлических проводов к изготовленным кремниевым структурам используется оптическая литография, с помощью которой делается резистная маска, через которую в дальнейшем напыляются подводящие провода, чаще всего титановые. В качестве изолированного затвора для нанотранзистора используется нижний слой кремния КНИ-пластины.

Для измерений в жидкостной среде необходимо изолировать от контакта с жидкостью металлические подводящие провода к кремниевой структуре транзистора. В работе [4] изоляция подводящих проводов проводилась напылением SiO_2 на весь образец, за исключением центральной области с кремниевой структурой.

Для изготовления более универсального сенсора, который сможет различать молекулы разных типов, в работе [5] была предложена новая методика, основанная на локализованном джоулевом нагреве нанопроводов. На чипе делается несколько проводов, каждый со своими контактами. Затем на него наносится резист. Следующим шагом в вакууме на провода избирательно подается напряжение, которое вызывает нагрев нанопровода. При достаточно высоких напряжениях резист на выбранных проводах начинает испаряться. После этой операции поверхность проводов, с которых был испарен резист, в дальнейшем может быть модифицирована для использования в качестве биосенсора. Все

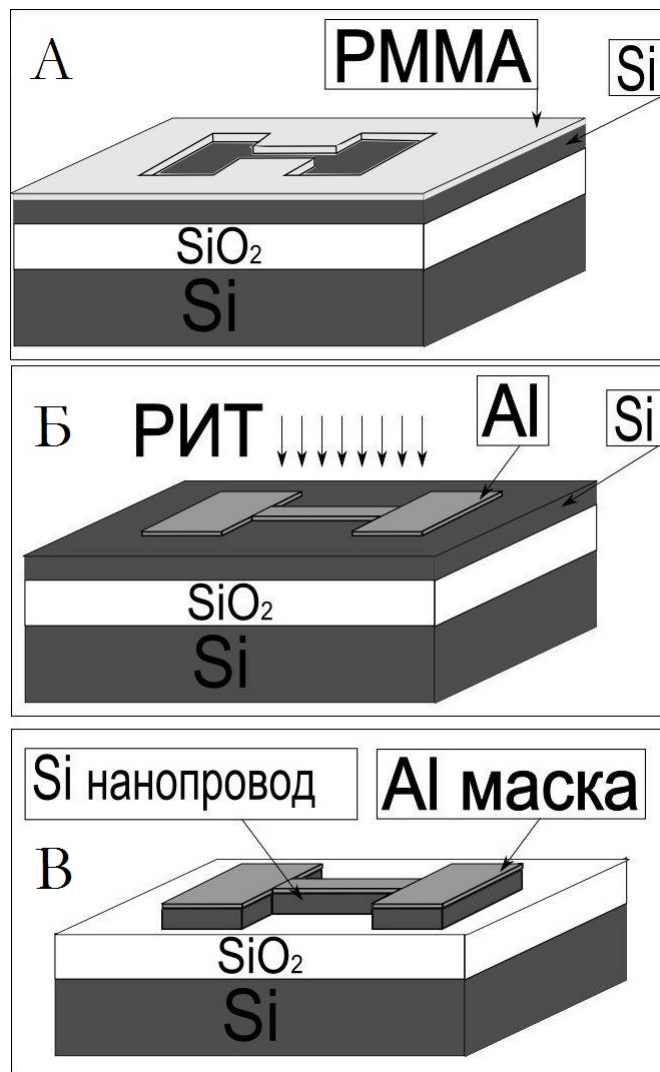


Рис. 3: Процесс изготовления нанопроводов: (А) литография в электронном резисте; (Б) Al маска на верхнем слое кремния; (В) результат реактивно-ионного травления - перенос рисунка Al маски на верхний слой КНИ-пластины.

остальные провода тем временем остаются защищенными слоем полимера (см. Рис. 4).

На подготовленный таким образом чип можно наносить молекулы-рецепторы, причем закрепляться они будут только на проводах, не защищенных полимерной пленкой. Многократно повторяя этот цикл операций с использованием различных молекул-рецепторов, на выходе получается чип, чувствительный к

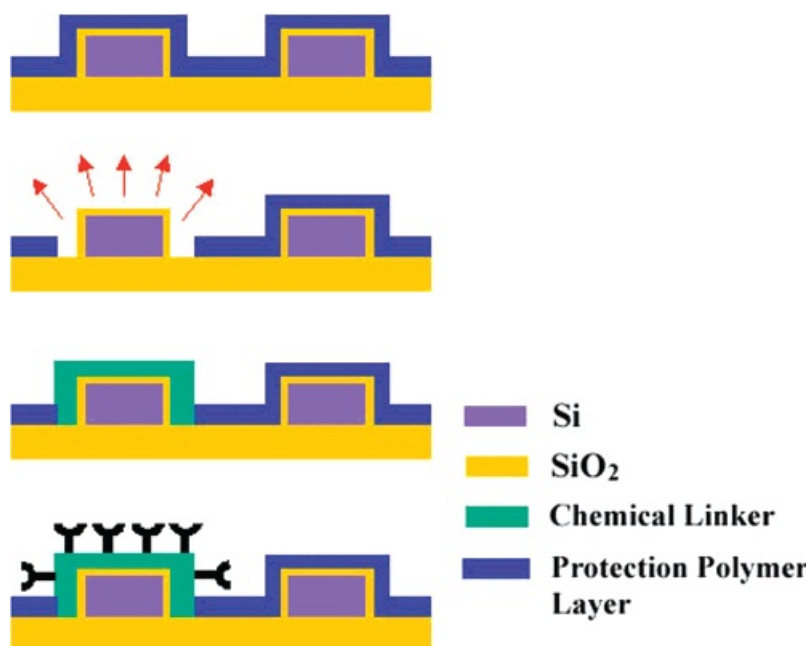


Рис. 4: Процесс изготовления нанопроводов с различными рецепторами: (1) равномерный слой резиста на проводах; (2) нагревание током первого провода; (3) модификация поверхности специальным связывающим слоем; (4) Окончательная модификация первого провода молекулами-рецепторами

спектру различных биомолекул, причем зная, к каким молекулам чувствителен каждый провод, можно одновременно обнаруживать в исследуемом растворе весь спектр возможных молекул. К примеру, всего по одной капле крови можно будет проверить всевозможные показатели от уровней сахара и холестерина до наличия сверхмалых концентраций раковых клеток и ВИЧ.

Численное моделирование нагрева нанопровода

Вышеописанным образом в работе [5] были изготовлены соответствующие образцы, причем провода при этом нагревались до значительных температур порядка 800 К. Такие температуры достигались при приложенном напряжении в 30 В к проводам с размерами 50 нм x 50 нм x 5 мкм, сопротивление которых 562 кОм.

Так как высокие температуры могут быть критичны для биомолекул (большинство белков разрушается уже при температуре 310 K), то решено было оценить температуру, до которой нагревается нанопровод при работе в качестве биосенсора. Оценку можно произвести исходя из уравнения:

$$\nabla^2 T - m^2 T + \frac{Q}{k} = 0 \quad (1)$$

Его аналитическое решение в одномерном случае получено в [6]:

$$T = -\frac{Q}{2km^2} e^{-ml} (e^{mx} + e^{-mx}) + Q e^{-mx} \left(\frac{td}{k_{sub}} - \frac{1}{km^2} \right) + \frac{Q}{km^2} \quad (2)$$

Это решение представляет собой Гаусовский пик, т.е. в центре провода температура максимальна и спадает к краям, так как в контактные электроды будет уходить значительная часть тепла. В данной работе был рассмотрен более сложный случай: цилиндрический подвешенный провод. У такой геометрии есть свои преимущества. С одной стороны, такой провод, в отличие от провода с прямоугольным сечением, обладает цилиндрической симметрией, что позволяет понизить количество переменных с трех до двух, а подвешенность провода позволяет нам пренебречь теплопроводностью подложки, что упрощает численный расчет. С другой стороны, подвешенный провод изолирован от подложки, в которой сосредоточены источники флуктуаций поля.

Численное решение уравнения Пуассона проводилось с помощью следующего алгоритма. Весь объем цилиндра разбивается на пространственную сетку, но из-за симметрии задачи достаточно сетки в плоскости продольного сечения цилиндра. Частные производные расписываются по определению и выражаются через значения функции, в нашем случае температуру, во всех соседних точках. Таким образом, в для каждой точки с координатами m, n можно записать уравнение, включающее в себя значения в точках $m - 1, m + 1, n - 1, n + 1$. В итоге, задав некоторое распределение температуры на границах стержня и решив систему из $M * N$ линейных уравнений, на выходе получаем распреде-

ление температуры в продольном сечении цилиндра. Из-за симметрии задачи, полученное распределение температуры отражается на весь объем.

Для решения задачи был использован алгоритм, основанный на решении системы линейных уравнений методом Гаусса. Неизвестными считаем значения температуры в каждой точке. Матрица из значений коэффициентов приводится к диагональному виду. Из последней строки матрицы сразу же получается значение последней неизвестной. Далее оно подставляется в предыдущую строку, из которой находим значение предпоследней неизвестной и т.д. На выходе получаем массив всех неизвестных температур, который затем преобразуется в двумерный массив распределения по решетке. Для визуализации решения максимальной температуре ставится в соответствие красный цвет, минимальной - синий. Промежуточные значения представляются их суперпозицией (различные оттенки фиолетового цвета).

Но стандартный алгоритм решения системы методом Гаусса уже при сетке $30 * 300$ точек был не эффективен, так как на используемом компьютере он занимал десятки минут процессорного времени. Поэтому была разработана следующая оптимизация решения. Так как решаемая матрица содержит $2(M + N) - 4$ строк, содержащих только один ненулевой элемент (значения на границах провода), то эти строки пропускаются при решении системы. Такое улучшение сильно увеличило быстродействие программы, так как значительная часть процессорного времени тратилась на вычитание нулей из этих строк. Такая оптимизация позволила сделать незаметным для пользователя расчет сетки с разбиением $40 * 400$ точек. Дальше уменьшать разбиение на компьютере с 2 Гб оперативной памяти не представляется возможным, так как для решения системы методом Гаусса необходимо держать в оперативной памяти всю матрицу. Для преодоления этого препятствия необходимо использование других алгоритмов решения системы линейных уравнений, например продольно-поперечной прогонки [7]. Но достигнутой при решении системы методом Гаусса точности вполне достаточно в рамках поставленной задачи.

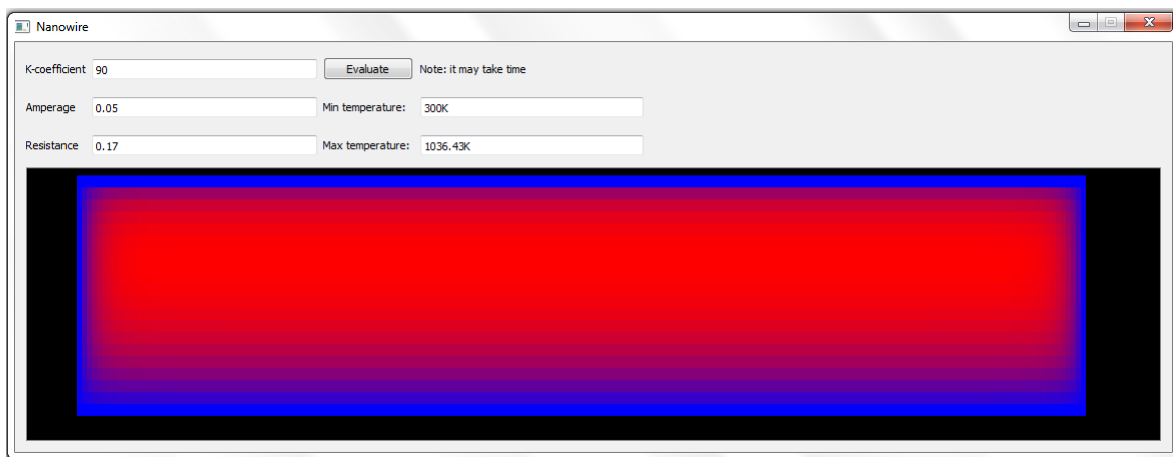


Рис. 5: Графический пользовательский интерфейс программы

Программа была написана на языке C++ с использованием библиотеки Qt для визуализации полученного решения. Пользователь приложения может задавать значения тока, сопротивления и наблюдать изменение картины при вариации этих параметров с помощью в графического интерфейса. Скриншот интерфейса представлен на Рисунке 5. Значения параметров по умолчанию взяты из работы [8].

Итоги работы

Численный расчет показывал, что нагрев провода диаметром 50 нм и длиной 5 мкм, изготовленного из слаболегированного кремния (удельная проводимость 10 Ом x см) в рабочем режиме (напряжение 0,1 В), не значителен. Максимальная температура в теле провода составила 303 К, причем ее значение сильно зависит от граничной температуры (была выбрана комнатная температура 297 К) Нанопровода таких размеров и характеристик могут использоваться в качестве биосенсора. Их нагревание не будет значительно влиять на температуру окружающего их аналита, а, следовательно, биомолекулы и белки, содержащиеся в нем, не будут подвергаться воздействию высоких температур, которые могут их разрушить.

Список литературы

- [1] M. Curreli, R. Zhang, F.N. Ishikawa, H.K. Chang, R.J. Cote, C. Zhou, and M.E. Thompson. Real-time, label-free detection of biological entities using nanowire-based fets. *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, 7(6):651–667, 2008.
- [2] P.R. Nair and M.A. Alam. Design considerations of silicon nanowire biosensors. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 54(12):3400–3408, 2007.
- [3] Д.Е. Преснов, С.В. Амионов, and В.А. Крупенин. Полевой транзистор с каналом-нанопроводом на основе кремния на изоляторе.
- [4] С.В. Амионов. Экспериментальное исследование полевого и зарядового сенсора на основе кремниевого нанопровода.
- [5] I. Park, Z. Li, A.P. Pisano, and R.S. Williams. Selective surface functionalization of silicon nanowires via nanoscale joule heating. *Nano letters*, 7(10):3106–3111, 2007.
- [6] C. Durkan, MA Schneider, and ME Welland. Analysis of failure mechanisms in electrically stressed au nanowires. *Journal of applied physics*, 86:1280, 1999.
- [7] *Численные методы*, chapter V. «Наука», 1978.
- [8] M. Mongillo, P. Spathis, G. Katsaros, P. Gentile, M. Sanquer, and S. De Franceschi. Joule-assisted silicidation for short-channel silicon nanowire devices. *ACS nano*, 2011.