

УДК 577.352.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ СВЕТОАДРЕСУЕМЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Ф.В. ГАСПАРЯН

Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 30 октября 2009 г.)

Представлены результаты моделирования и теоретического расчета влияния света с модулированной интенсивностью на светоадресуемые потенциометрические сенсоры на основе структуры электролит–изолятор–полупроводник и электролит–мембрана–изолятор–полупроводник. Считая, что под модулированным излучением модулируется проводимость обедненного слоя полупроводника, развита теоретическая модель для описания измеряемого переменного компонента фототока. Представлены электрические эквивалентные схемы для переменного тока и рассчитаны компоненты переменного фототока. Получены аналитические выражения для фототока, зависящего от параметров полупроводника и изолятора, коэффициента поглощения и интенсивности излучения, напряжения затвора и pH-концентрации. Численные расчеты проведены для сенсоров р-Si/изолятор/электролит и р-Si/изолятор/мембрана/электролит. Показано, что только периодическое возмущение мембран приводит к существенным изменениям переменного компонента фототока.

1. Введение

Тридцать лет назад была показана эффективность светоадресуемого потенциометрического сенсора (LAPS) для измерения слабых изменений pH [1]. За эти годы продемонстрированы значительные возможности LAPS для других применений. В [2] теоретически и экспериментально исследованы зависимости величины переменного фототока от частоты модуляции и толщины полупроводниковой подложки для LAPS на основе n-Si/SiO₂, однако не представлены зависимости фототока от типа изолятора и параметров электролита. В [3,4] приведены результаты компьютерных вычислений и исследований LAPS, приводящих к оптимизации разработки и изготовления биосенсоров такого класса путем более глубокого понимания принципов и условий их работы. Представлены среднеквадратичные значения измеряемого фототока [5], но здесь также отсутствуют явные зависимости от таких важных параметров, как время жизни неосновных носителей, коэффициент поглощения и интенсивность излучения. На основе модели электролит–изолятор–полупроводник (EIS) в работе [6] описано поведение LAPS под светом с модулированной интенсивностью. Авторы принимают, что ширина области обеднения зависит только от приложенного

напряжения смещения. Заметим, что такое предположение ограничивает и сужает возможности полученных в [6] результатов. (Ниже, нами будет показано, что именно модуляция ширины обедненного слоя ответственна за образование а.с. фототока).

LAPS представляют собой детекторы поверхностного потенциала с пространственной разрешающей способностью. После освещения части их поверхности течет локализованный фотоиндуцированный ток. Величина этого тока зависит от свойств локального поверхностного потенциала. Этим путем любой желаемый участок обнаружения может быть независимо выбран передвижением светового указателя (пятна) по поверхности сенсора. Следовательно, измерение поверхностного потенциала уже не ограничивается наличием дискретных узлов на границе раздела полупроводник–диэлектрик, напоминающих, например, электрод затвора в полевых транзисторах [7]. Принцип и режимы работы LAPS, их разновидности для химического отображения и многосенсорного применения, многосветовые LAPS, LAPS для одноячейных измерений, вопросы пространственной разрешающей способности LAPS и сравнение между ионоизбирательным полевым транзистором (ISFET), емкостным EIS сенсором и LAPS детально проанализированы в работе [8], где предложена новая разработка миниатюрного LAPS. LAPS на основе пористого кремния со слоем Si_3N_4 имеет pH-чувствительность порядка 57.3 мВ/pH [9]. Оптические эффекты и фотоотклик в MOSFET структурах, находящихся под влиянием немодулированного излучения, исследованы в [10,11]. Анализ показывает, что измеренный фототок между истоком и стоком в структурах с поевым эффектом зависит от координаты точки освещения и имеет координатно-чувствительную светоадресуемость в отличие от приборов на основе EIS, которые имеют только светоадресуемость. Отметим, что адресуемость не означает координатную чувствительность. Координатно-чувствительная светоадресуемость – характерная особенность приборов с поевым эффектом, таких как ISFET.

В данной работе представлены результаты теоретического рассмотрения переменного фототока для EIS и EMIS (электролит–мембрана–изолятор–полупроводник)-сенсоров на основе $p\text{-Si}$, работающих в режиме LAPS без канального эффекта. Приведены явные зависимости величины среднеквадратичного фототока от параметров полупроводника и изолятора, интенсивности излучения и коэффициента поглощения, напряжения затвора и pH-концентрации в случае влияния излучения с модулированной интенсивностью.

2. Модель и теоретический расчет

Модель и схематический вид LAPS-ячейки на основе $p\text{-Si}$ /изолятор/мембрана/электролит с j специальными и селективными мембранами M_j и соответствующий светодиод (LED) приведены на рис.1. Слой изолятора (обычно оксинитрид кремния) отделяет слой кремния от электролита, в который погружен электрод сравнения, к которому приложено напряжение V_g . Здесь d и d_i – ширина обедненного слоя полупроводника и толщина слоя изолятора, соответственно, l –

длина полупроводника. Отметим, что ширина обедненной области зависит от поверхностного потенциала полупроводника ϕ_s : $d(\phi_s) = \sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_s\phi_s/eN_A}$, где $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$ Ф/см – диэлектрическая проницаемость вакуума, ε_s – относительная диэлектрическая постоянная полупроводника, N_A – концентрация мелких доноров в *p*-Si. Теоретическое исследование проведено для таких напряжений смещения V_g между электродом сравнения и *p*-полупроводником, что в полупроводнике осуществляются режимы аккумуляции, обеднения и инверсии ($-1.5 \leq V_g \leq 0.5$ В). Основной механизм, ответственный за эффект излучения в EIS следующий: генерация электрон-дырочных пар при поглощении фотонов приводит к уменьшению поверхностного потенциала ϕ_s , которое вызывает уменьшение ширины обедненного слоя с соответствующим увеличением его емкости. Для определения поверхностного потенциала ϕ_s в условиях модулированного излучения принимается, что начальное излучение имеет энергию кванта $h\nu \geq E_g$ (E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника) и модулировано с частотой ω . Поглощение излучения в области обеднения (или около него) приводит к генерации электрон-дырочных пар (n и p – их неравновесные концентрации). Если интенсивность источника излучения модулирована, то разделение заряда приводит к возникновению переменного тока той же частоты, что и модулирующий сигнал. На модели эквивалентных схем эту ситуацию можно представить соответствующим источником тока J_{ph} (см. рис.2 и 3).

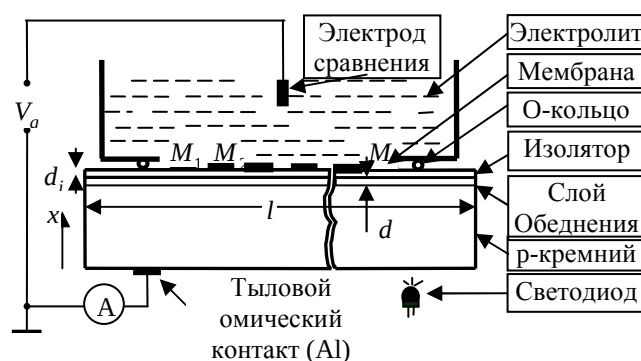


Рис.1. Структурная схема EMIS, имеющего j мембран для отдельных био-(химических) ионов и молекул.

Оптически генерированные электроны будут рекомбинировать через энергетические состояния границы раздела полупроводник–изолятор или будут собираться в потенциальной яме на границе раздела полупроводник–изолятор, или будут рекомбинировать в объеме полупроводника. В то же время, генерированные дырки будут рекомбинировать на границе раздела или в объеме, и могут покидать полупроводник через тыловой контакт, создавая фототок во внешней цепи. В дальнейших расчетах фототока пренебрегается диффузионными эффектами в объеме полупроводника и рекомбинацией через энергетические состояния границы раздела полупроводник–изолятор.

Примем, что линейные размеры мембран больше по сравнению с диффузионной длиной электронов в p-Si. Тогда в течение их времени жизни τ_n они не могут диффундировать далеко от точки излучения. Скорость генерации электронно-дырочных пар $G(x)$ в любой точке x в полупроводнике в результате поглощения излучения с модулированным излучением равна [12]

$$G(x) = G_0 e^{-\alpha x} (1 - e^{i\omega t}), \quad G_0 \equiv \frac{W(1-R)\alpha}{h\nu}. \quad (1)$$

Здесь W – плотность мощности излучения, R – коэффициент отражения на границе раздела падения излучения, α – коэффициент поглощения излучения. Количество электронно-дырочных пар, генерированных в области обеднения G_{dl} можно определить интегрированием функции $G(x)$ в интервале ширины обедненного слоя от 0 до $d(\varphi_s)$. Таким образом, получим

$$G_{dl} = \int_0^d G(x) dx = \frac{G_0}{\alpha} (1 - e^{-\alpha d}) (1 + e^{i\omega t}). \quad (2)$$

Генерированные электронно-дырочные пары будут разделяться электрическим полем обедненного слоя и дырки будут двигаться к границе раздела полупроводник–изолятор. В результате обедненный слой сужается, и его емкость растёт под освещением. Под влиянием излучения с модулированной интенсивностью ширина обедненного слоя модулируется с частотой модуляции излучения, в результате чего в соответствии с модулированным внешним сигналом (излучением) емкость (или проводимость) обедненного слоя изменяется во времени.

Избыточные носители в обедненном слое имеют временные вариации в соответствии с модуляцией интенсивности излучения. В результате величина ширины обедненного слоя $d(\varphi_s)$ будет модулироваться, и поверхностный потенциал полупроводника φ_s изменится. Это изменение можно представить в виде [12]

$$\delta\varphi_s = \frac{edN_A}{\epsilon_0\epsilon_s} \delta d. \quad (3)$$

Здесь δd – изменение ширины обедненного слоя (глубина модуляции) при наличии излучения с модулированной интенсивностью. Согласно закону сохранения заряда,

$$eN_A(A\delta d) = e\delta P, \quad (4)$$

где $A = wl$, w – толщина полупроводника, $A\delta d = wl\delta d$ – величина модуляции объема обедненного слоя, $\delta P = \delta p(A\delta d)$ – полное число избыточных дырок (δp – концентрация дырок) в модулированном объеме $A\delta d$, который можно определить из уравнения непрерывности [13]:

$$\frac{d\delta P}{dt} = G_{dl} A - \frac{\delta P}{\tau_p}. \quad (5)$$

Так как энергия фотона $h\nu \geq E_g$, то имеет место биполярная генерация и под излучением в полупроводнике создаются равные количества неосновных (δn) и основных (δp) носителей ($\delta n = \delta p$). В стационарных условиях $\delta n/\tau_n = \delta p/\tau_p$ и $\tau_n = \tau_p \equiv \tau$ (τ_n и τ_p – объемные рекомбинационные времена жизни неравновесных электронов и дырок, соответственно).

Решая уравнение (5) методом итерации, в первом приближении имеем:

$$\delta P = \frac{G_0 \tau A}{\alpha} (1 - e^{-\alpha d}) \left(1 + \frac{e^{i\omega t}}{1 + i\omega \tau} \right). \quad (6)$$

Тогда из (3), (4) и (6) получим:

$$\delta \varphi_s = \frac{e \tau d G_0}{\alpha \varepsilon_0 \varepsilon_s} (1 - e^{-\alpha d}) \left(1 + \frac{e^{i\omega t}}{1 + i\omega \tau} \right). \quad (7)$$

Итак, поверхностный потенциал полупроводника есть модулируемая величина. При модуляции внешнего излучения поверхностный потенциал можно разделить на постоянную (d.c.) и переменную (a.c.) составляющие:

$$\delta \varphi_s = (\delta \varphi_s)_{d.c.} + (\delta \varphi_s)_{a.c.} e^{i\omega t}. \quad (8)$$

Тогда

$$(\delta \varphi_s)_{d.c.} = \frac{e \tau d G_0}{\alpha \varepsilon_0 \varepsilon_s} (1 - e^{-\alpha d}), \quad (9a)$$

$$(\delta \varphi_s)_{a.c.} = (\delta \varphi_s)_{d.c.} \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega \tau)^2}}. \quad (9b)$$

Изменение поверхностного потенциала под излучением $\varphi_{s,ir}$ по сравнению со своим темновым значением φ_s будет

$$\varphi_{s,ir} = \varphi_s - \delta \varphi_s. \quad (10)$$

Интегрирование уравнения Пуассона

$$\frac{d^2 \varphi_{s,ir}}{dx^2} = - \frac{\rho_{ir}(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} \quad (11)$$

дает следующее соотношение между электрическим полем $E_{s,ir}$ и потенциалом $\varphi_{s,ir}$:

$$E_{s,ir} = \pm \frac{\sqrt{2kT}}{eL_D} \sqrt{e^{-\varphi} + \varphi - 1 + \beta(e^{\varphi} - \varphi - 1)}. \quad (12)$$

В (11) и (12) $\rho_{ir}(x) = e(p e^{-\varphi} - N_A - n e^{\varphi})$ – плотность заряда в освещенном полу-

проводнике p -типа, $L_D = \sqrt{kT\epsilon_0\epsilon_s/e^2(p_0 + \delta p)}$ – неравновесная длина экранирования Дебая для дырок в условиях освещения, $\chi \equiv e\phi_{S,ir}/kT$ – безразмерный потенциал, $\beta \equiv (n_0 + \delta n)/(p_0 + \delta p)$, k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура, n_0 и p_0 – равновесные концентрации электронов и дырок, соответственно.

Согласно закону Гаусса, пространственный заряд в единице объема $Q_{S,ir}$ затрачивается на создание поля $E_{S,ir}$:

$$Q_{S,ir} = -\epsilon_0\epsilon_s E_{S,ir}. \quad (13)$$

Дифференциальная емкость обедненного слоя на единицу площади под излучением определяется следующим образом:

$$C_{D,ir} = \left| \frac{dQ_{S,ir}}{d\phi_{S,ir}} \right| = \frac{\epsilon_0\epsilon_s}{\sqrt{2}L_D} \left[e^{-\chi} + \chi - 1 + \beta(e^{\chi} - \chi - 1) \right]^{-1/2} \left[1 - e^{-\chi} + \beta(e^{\chi} - 1) \right]. \quad (14)$$

Можно видеть, что $C_{D,ir}$ также есть модулируемая величина.

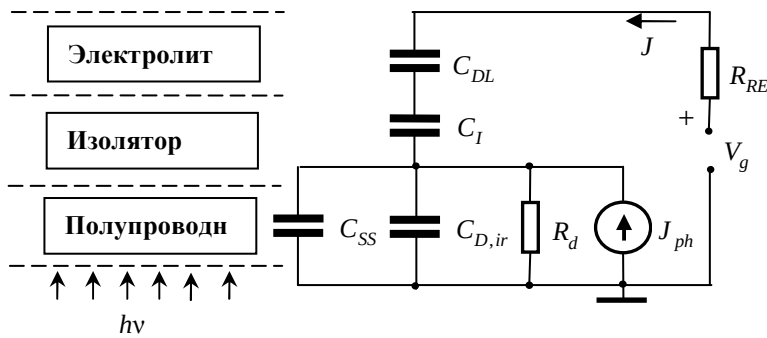


Рис.2. Эквивалентная схема EIS-LAPS.

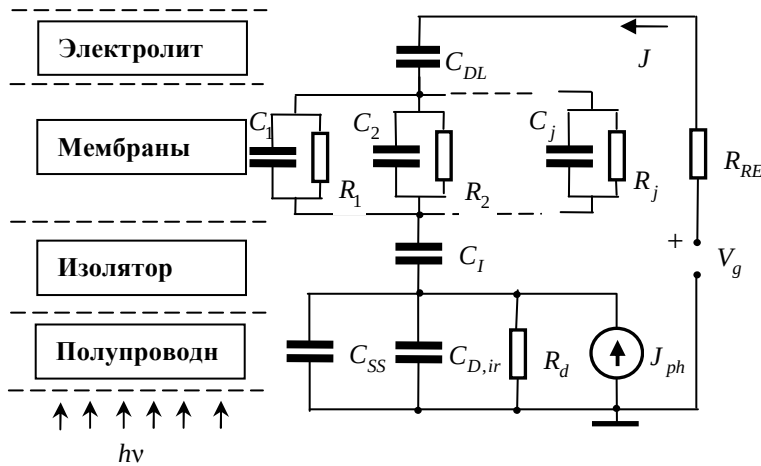


Рис.3. Эквивалентная схема EMIS-LAPS.

На рис.2 и 3 показаны эквивалентные схемы для исследования переменного фототока LAPS на основе EIS (рис.2) и EMIS (рис.3). На рисунках не показаны активные сопротивления полупроводника, изолятора и объема электролита, так как исследуются только переменные составляющие фототока. Заметим, что эти схемы существенно отличаются от схем, приведенных различными авторами [3,4,6,8,14,15]. На рис.2 и 3 R_{RE} – сопротивление электрода сравнения, R_d – сопротивление обедненного слоя, C_{DL} , C_I и C_{SS} – емкости двойного слоя (Гельмгольца и диффузионного), изолятора и емкость, связанная с поверхностными состояниями на границе раздела полупроводник – изолятор, соответственно, J_{ph} – переменный источник фототока, R_i и C_i ($1 \leq i \leq j$, j – число мембран) – геометрические сопротивления и емкость мембран. Для EMIS сенсоров объемные ион-чувствительные мембраны можно представить в виде параллельной цепи геометрических сопротивлений R_i и емкостей C_i , которые соединены последовательно с «голой» структурой изолятор–полупроводник. Отметим, что гипотетическое представление мембраны с импедансом в виде параллельных сопротивлений и емкостей, соединенных последовательно с выходной емкостью интегральной схемы (в нашем случае это EIS с последовательно соединенными емкостями $C_{D,ir}$, C_I и C_{DL}), предложено также в [16]. Ясно, что ток генерируется фотонапряжением на приборе, которое представлено в виде генератора тока с параллельно соединенным резистором R_d и источником тока. В дальнейшем примем, что при наличии внешнего модулированного излучения емкости C_I , C_{DL} , C_{SS} и C_i изменяются очень слабо и их изменением можно пренебречь.

В случае измерений тока, пренебрегая ролью активного сопротивления полупроводника, изолятора и электролита, не учитывая перезарядки электронных состояний на границе раздела полупроводник–изолятор, а также пренебрегая вкладом C_{SS} , общую емкость EIS-структуры можно представить следующим образом (см. рис.2):

$$\frac{1}{C_{EIS}} = \frac{1}{C_{D,ir}} + \frac{1}{C_{DL}} + \frac{1}{C_I}. \quad (15)$$

В тех же условиях общую емкость для EMIS можно представить в виде (см. рис.3)

$$\frac{1}{C_{EMIS}} = \frac{1}{C_{EIS}} + \frac{1}{C_M} = \frac{1}{C_{EIS}} + \sum_{i=1}^j \frac{i\omega\tau_i}{C_i(1+i\omega\tau_i)}. \quad (16)$$

Здесь C_M – общая емкость всех мембран на единицу площади, $\tau_i = R_i C_i$ – характеристическое время жизни.

Плотность переменного фототока J_{ph} можно определить следующим образом:
для случая EIS

$$J_{ph}^{EIS} = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{d}{dt}(Q_{S,ir} + Q_I + Q_{DL}) = \frac{dQ_{S,ir}}{dt} = -\varepsilon_0 \varepsilon_s \frac{dE_{S,ir}}{dt}, \quad (17)$$

для случая EMIS

$$\begin{aligned} J_{ph}^{EMIS} &= \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{d}{dt}(Q_{S,ir} + Q_I + Q_M + Q_{DL}) = \frac{dQ_{S,ir}}{dt} + \frac{dQ_M(t)}{dt} = \\ &= -\varepsilon_0 \varepsilon_S \frac{dE_{S,ir}}{dt} + \frac{dQ_M(t)}{dt}. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь Q_I и Q_{DL} – пространственные заряды для единичной площади на изоляторе и на двойном слое, соответственно (в дальнейшем принимаем, что эти заряды не изменяются при освещении), $Q_M(t)$ – полный пространственный заряд мембран на единичной площади. Для изучения влияния изменения заряда мембран (вызванными только специальными видами ионов) на величину переменного фототока мы должны принять, что $Q_M(t)$ должна быть зависящей от времени функцией. В противном случае $J_{ph}^{EMIS} \equiv J_{ph}^{EIS}$.

Как обычно, плотность фототока должна иметь постоянную ($\bar{J}_{ph}$) и переменную ($\tilde{J}_{ph}$) компоненты:

$$J_{ph} = \bar{J}_{ph} + \tilde{J}_{ph} e^{i\omega t}.$$

Тогда, используя (12), (17) и (18), имеем:
для EIS

$$\tilde{J}_{ph}^{EIS} = \frac{i\omega C_{D,ir}(\varphi_S) ed(\varphi_S) \tau G_0}{1 + i\omega \tau} \frac{1}{\alpha \varepsilon_0 \varepsilon_S} (1 - e^{-ad(\varphi_S)}), \quad (19)$$

для EMIS

$$\tilde{J}_{ph}^{EMIS} = \frac{i\omega C_{D,ir}(\varphi_S) ed(\varphi_S) \tau G_0}{1 + i\omega \tau} \frac{1}{\alpha \varepsilon_0 \varepsilon_S} (1 - e^{-ad(\varphi_S)}) \equiv \tilde{J}_{ph}^{EIS} \quad (20)$$

при непериодической функции $Q_m(t)$ и

$$\tilde{J}_{ph}^{EMIS} = \frac{i\omega C_{D,ir}(\varphi_S) ed(\varphi_S) \tau G_0}{1 + i\omega \tau} \frac{1}{\alpha \varepsilon_0 \varepsilon_S} (1 - e^{-ad(\varphi_S)}) + i\omega_m Q_{M0} \quad (21)$$

при периодической функции $Q_M(t) = Q_{M0} e^{i\omega_m t}$ (ω_m – частота модуляции, Q_{M0} – величина полного заряда на мембранах на единичную площадь).

Используя фотосигналы (19) и (21), получим среднеквадратичные значения переменных фототоков I_{ph} :
для EIS

$$I_{ph}^{EIS} = A_0 \sqrt{|\tilde{J}_{ph}^{EIS}|^2} = \frac{A_0 \omega C_{D,ir}(\varphi_S) ed(\varphi_S) \tau G_0}{\sqrt{1 + (\omega \tau)^2}} \frac{1}{\alpha \varepsilon_0 \varepsilon_S} (1 - e^{-ad(\varphi_S)}), \quad (22)$$

для EMIS при периодической функции $Q_M(t) = Q_{M0} e^{i\omega_m t}$

$$I_{ph}^{EMIS} = A_0 \sqrt{|\tilde{J}_{ph}^{EMIS}|^2} = \frac{A_0 \omega C_{D,ir}(\varphi_S) ed(\varphi_S) \tau G_0}{\sqrt{1 + (\omega \tau)^2}} \frac{1}{\alpha \varepsilon_0 \varepsilon_S} (1 - e^{-ad(\varphi_S)}) + \omega_m Q_{M0} A_0. \quad (23)$$

В (22) и (23) A_0 – эффективная площадь излучения.

Заметим, что непериодическое и/или случайное возмущение мембран влияет только на d.c. составляющую тока.

Частотная зависимость измеренного фототока, аналогичная выражению (22), представлена также в [3] (уравнение (11)) и в [6] (уравнение (7), рис.4). Как видно из (23), измерением фотоотклика можно определить любое изменение в любой мембране (через Q_{M0}) только в случае периодических изменений их заряда.

Известно, что pH-чувствительность LAPS определяется главным образом pH-чувствительностью верхних слоев SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 [17]. Для анализа влияния pH на величину переменного фототока можно использовать изменение поверхностного потенциала полупроводника или пространственного заряда $Q_{S,ir}$. Используя теорию Гюи–Чепмена–Стерна [18], можно показать, что потенциал затвора (электрода сравнения) ϕ_g равен

$$\phi_g = \phi_d + \frac{2kT}{e} \sinh^{-1} \left[\frac{Q_{DL}}{\sqrt{8\epsilon_0\epsilon_w kTN_{el}}} \right], \quad Q_{DL} \equiv C_H (\phi_d - \phi_i). \quad (24)$$

Здесь ϕ_d – потенциал диффузионного слоя, ϕ_i – потенциал на изоляторе, C_H – емкость слоя Гельмгольца на единичную площадь, N_{el} – концентрация электролита в (пары ионов)/см³, ϵ_w – относительная диэлектрическая проницаемость воды.

Согласно закону нейтральности полного заряда имеем:
для EIS

$$Q_{S,ir} + Q_I + Q_{DL} = 0, \quad (25)$$

для EMIS

$$Q_{S,ir} + Q_I + Q_{DL} + Q_{M0} = 0. \quad (26)$$

Из (13) и (12) можно определить $Q_{S,ir}$. pH-чувствительность LAPS моделируется с помощью обобщённого приближения связанных узлов (site-binding) для описания кинетики H^+ на границе изолятор–электролит [19]. Это приближение позволяет рассматривать два разных связанных узла (то есть силанольные и аминовые группы), как в случае изолятора Si_3N_4 . Тогда для Q_I имеем [2,19]

$$Q_I = eN_{sil} \left[\frac{[H^+]_s^2 - K_+K_-}{[H^+]_s^2 + K_+[H^+]_s + K_+K_-} \right] + eN_{nit} \left[\frac{[H^+]_s}{[H^+]_s + K_{N+}} \right]. \quad (27)$$

Здесь N_{sil} и N_{nit} – плотности активных узлов силана и нитрида на единицу площади (см⁻²), $[H^+]$ – концентрация ионов водорода на поверхности диэлектрика в единицах моль/л, K_+ , K_- и K_{N+} – коэффициенты разделения силана и нитрида (постоянные диссоциации/ионизации для химических реакций на поверхности диэлектриков можно найти, например, в [3]).

Используя выражения (24)-(27), можно написать:
для EIS

$$C_H = \frac{Q_{DL}}{\varphi_d - \varphi_i} = \frac{Q_{S,ir} + Q_I}{\varphi_{eo}}. \quad (28)$$

для EMIS

$$C_H = \frac{Q_{DL}}{\varphi_d - \varphi_i} = \frac{Q_{S,ir} + Q_I + Q_{M0}}{\varphi_{eo}}. \quad (29)$$

Здесь φ_{eo} – потенциал границы электролит–диэлектрик, с помощью которого дается соотношение между поверхностной и объемной концентрациями протонов $[H^+]_S$ и $[H^+]_B$:

$$\varphi_{eo} = \frac{kT}{e} \ln \frac{[H^+]_B}{[H^+]_S}. \quad (30)$$

Используя (24)-(27), можно определить зависимости поверхностного потенциала от напряжения затвора и pH:

$$\varphi_S = N_{sil} \sqrt{\frac{kT}{\varepsilon_0 \varepsilon_s (n_0 + p_0)}} \left\{ \frac{[H^+]^2 - K_+ K_-}{[H^+]^2 + K_+ [H^+] + K_+ K_-} + \frac{N_{nit}}{N_{sil}} \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{N+}} - \right. \\ \left. - \sqrt{\frac{8kT\varepsilon_0\varepsilon_w(K_C + [H^+])}{(eN_{sil})^2}} \sinh \left[\frac{e}{2kT} \left(V_g - \sqrt{\frac{2kT}{eC_H}} \sqrt{8kT\varepsilon_0\varepsilon_w N_{el}} \right) \right] \right\}. \quad (31)$$

Здесь K_C – концентрация катионов в единицах моль/л.

Ясно, что после изменения pH мы должны прикладывать разные напряжения для получения того же самого фототока. Следовательно, pH-измерениями можно легко измерить сдвиг между опорным и неизвестным pH-растворами. Изменения в pH могут быть обусловлены изменением начальных условий, изменением фототока, и позволяют провести контроль широкого класса био-, химических и физических явлений.

3. Обсуждение

На рис.4-11 представлены расчетные зависимости $I_{ph}^{EIS}(\omega, W, pH, V_g)$ и $I_{ph}^{EMIS}(\omega, \omega_m, W, pH, V_g)$, используя следующие параметры полупроводника, диэлектрика и электролита при комнатной температуре [2,3,13,20,21]: $\rho = 1 \text{ } \Omega \text{ см}$ ($p_0 = N_A = 1.3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $n_0 = 1.73 \times 10^4 \text{ см}^{-3}$), $\varepsilon_s = 11.7$, $\varepsilon_w = 78.3$, $A_0 = 3.14 \times 10^{-4} \text{ см}^2$, $\tau = 10^{-6} \text{ с}$, $R = 0$, $\alpha = 500 \text{ см}^{-1}$, $h\nu = 1.12 \text{ эВ}$, $\delta n = \delta p = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N_{sil} = N_{nit} = 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $N_{el} = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $C_H = 4.89 \times 10^{-6} \text{ Ф}$, $K_+ = 10^2$, $K_- = 10^{-6}$, $K_{N+} = 10^{-4}$, $K_C = 10^{-2}$, $Q_{M0} = 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$. Приведены зависимости среднеквадратичной величины переменного фототока для EIS(EMIS)-LAPS от частот модуляции ω и ω_m , плотности мощности излучения, pH-концентрации и приложенного напряжения затвора.

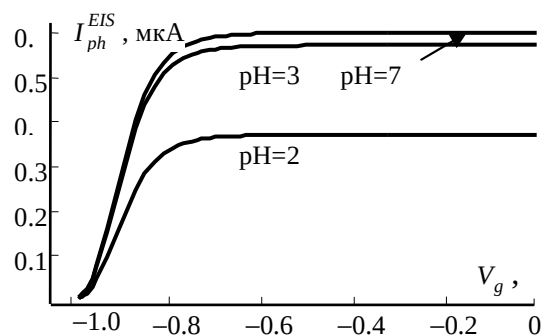


Рис.4. Зависимости фототока от напряжения затвора для EIS-сенсора: $\omega = 10^3$ Гц, $W = 1$ Вт/см².

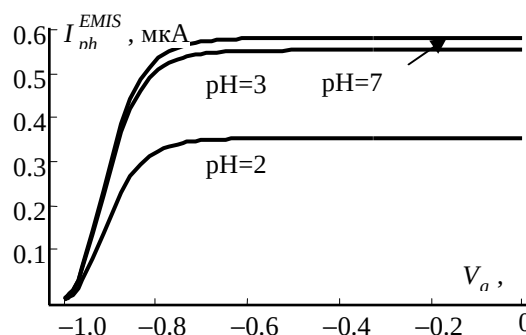


Рис.5. Зависимости фототока от напряжения затвора для EMIS-сенсора: $\omega = \omega_m = 10^3$ Гц Гц, $W = 1$ Вт/см².

На рис.4 и 5 показаны зависимости переменного фототока от напряжения затвора V_g . При выбранных параметрах разница между фототоками незначительна. Такие же экспериментальные вольт-амперные характеристики можно найти в [2] (рис.3), в [3] (рис.7,8), в [6] (рис.6), в [22] (рис.4). Фототок есть быстро возрастающая функция от напряжения затвора в режиме аккумуляции и насыщается в режимах обеднения и инверсии (см. рис.4 и 5). На рис.6 представлены зависимости переменного фототока от мощности излучения светодиода. Они линейны. Линейные зависимости измеряемой среднеквадратичной величины переменного фототока как функция от среднеквадратичной величины переменного фототока светодиода (мощность пропорциональна току) для случаев освещения как со стороны электролита, так и со стороны полупроводника приведены также в [2] (рис.4). Линейная зависимость фототока от интенсивности излучения эффективно расширяет возможности сенсоров на основе LAPS.

Фототок EIS растет с ростом pH-концентрации (см. рис.7). Зависимости фототока EMIS LAPS от частот модуляции ω и ω_m представлены на рис. 8 и 9. Рост частоты модуляции мембран ω_m приводит к росту фототока. Фототоки растут с увеличением частоты ω и стремятся к насыщению при высоких частотах ($\omega > 10^6$ Гц). Такие же экспериментальные зависимости можно найти, например, в

[2] (рис.5) или в [6] (рис.4). Зависимость $I_{ph}^{EMIS}(\omega_m)$ линейная. На рис.10 и 11 представлены расчетные зависимости переменного фототока от pH-концентрации для EMIS LAPS. Уменьшение фототока при уменьшении pH-концентрации обнаружено также в [1] (рис.2), в [3] (рис.7 и 8), в [22] (рис.4). Для случая LAPS на основе p-Si/SiO₂/Ta₂O₅ а.с. фототок уменьшается с ростом pH [17] (рис.2a) (см. также [22], рис.6).

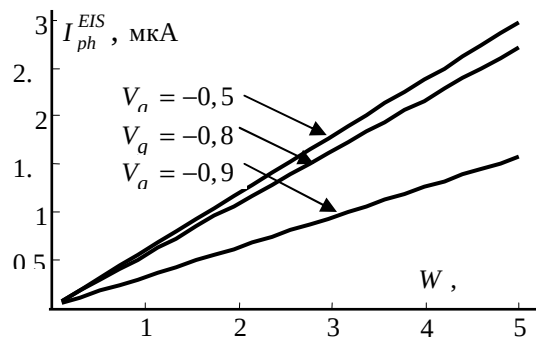


Рис.6. Зависимости I_{ph}^{EIS} от плотности мощности излучения при $\omega = 10^3$ Гц, pH = 4.

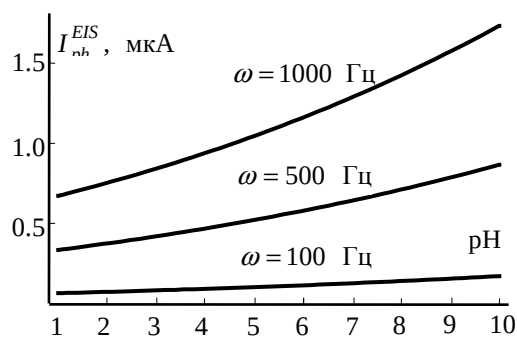


Рис.7. Зависимости фототока EIS от pH-концентрации при $W = 0.01$ Вт/см², $V_g = -0.5$ В.

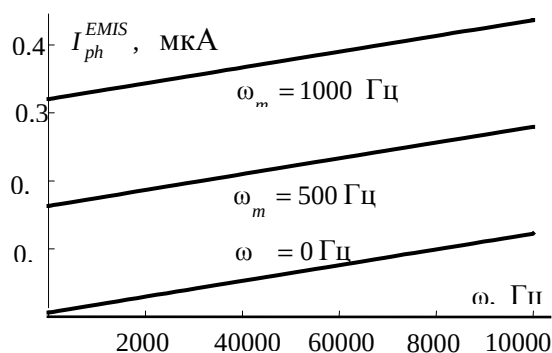


Рис.8. Зависимости фототока EMIS от частоты модуляции излучения при $W = 0.01$ Вт/см², $V_g = -0.5$ В, pH = 4.

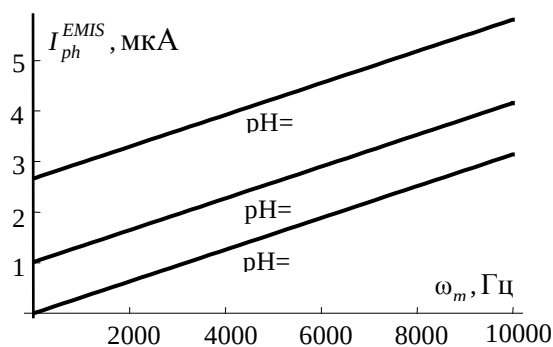


Рис.9. Зависимости фототока EMIS от частоты модуляции мембран при $\omega = 10^3$ Гц, $W = 0.1$ Вт/см², $V_g = -0.5$ В.

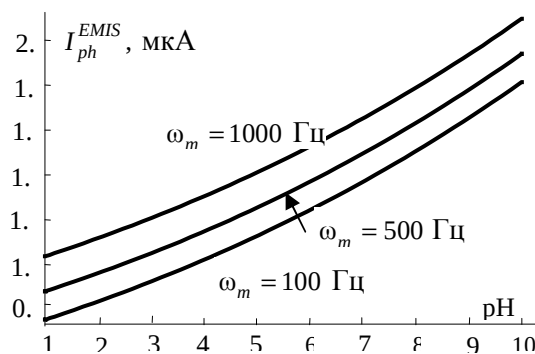


Рис.10. Зависимости фототока EMIS от pH-концентрации при $\omega = 10^3$ Гц, $W = 0.01$ Вт/см², $V_g = -0.5$ В.

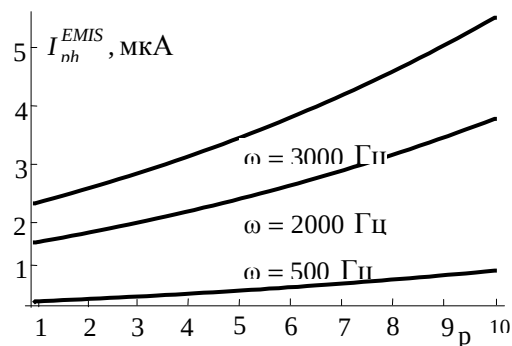


Рис.11. Зависимости фототока EMIS от pH-концентрации при $\omega_m = 10^3$ Гц, $W = 0.01$ Вт/см², $V_g = -0.5$ В.

Как видно из выражений (22) и (23), переменные составляющие фототока I_{ph}^{EIS} и I_{ph}^{EMIS} (среднеквадратичные измеряемые величины) зависят от мощности внешнего излучения, частоты и коэффициента поглощения, а также от электрофизических, химических и конструктивных параметров EIS и EMIS. Формирование переменного фототока обусловлено модуляцией емкости

обедненного слоя полупроводника и последовательным периодическим зарядением и перезарядением емкостей мембран. Ясно, что при изменении хотя бы одного из этих емкостей фототок должен измениться. Как отмечалось неоднократно, под модулированным внешним излучением в основном меняются параметры обедненной области. С другой стороны, переменный фототок определяется тремя последовательно соединенными емкостями. Ясно также, что любое изменение в электролите непосредственно влияет на величины C_{DL} (через C_H) и C_i . Изменения в C_i обусловлены изменением каждой из емкостей C_i ($1 \leq i \leq j$). Тогда при иммобилизации i видов молекул на i -ой мембране соответствующая емкость C_i и в результате C_{EMIS} (согласно выражению (16)) и фототок должны меняться. Итак, измерением переменного фототока можно обнаружить любые периодические изменения на мембранах и контролировать типы, концентрации, подвижности, темп захвата/отрыва иммобилизованных молекул на/из связанных узлах границы раздела электролит–изолятор. К сожалению, в случае идентичных мембран или при их отсутствии и для однородного электролита эти обнаружения будут безадресными (label-free): мы не можем определить, в частности, какая из мембран чувствительна к тому или другому виду молекул. Ясно, что в случае неидентичных мембран переменный фототок будет адресованным.

Итак, любое периодическое изменение на любой мембране будет отражаться на выходном сигнале. Любой иммобилизованный вид молекул будет изменять заряд i -ой мембраны и, следовательно, C_i и непосредственно переменный фототок. “Независимость” переменного фототока по отношению к случайным и непериодическим изменениям заряда на мембранах может быть обусловлена быстрым “всасыванием” избыточного заряда. Мембраны не могут перезарядаться периодически. Изменения в pH могут впоследствии вызвать изменения фототока, что позволит контролировать широкий круг био-, химических и физических явлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **D.G.Hafeman, J.W.Parce, H.M.McConnel.** Science, **240**, 1182 (1998).
2. **L.Bousse, S.Mostarshed, D.Hafeman.** J. Appl. Phys., **75**, 4000 (1994).
3. **M.Sartore, M.Adami, C.Nicolini, L.Bousse, S.Mostarshed, D.Hafeman.** Sens. and Actuators A, **32**, 431 (1992).
4. **M.Sartore, M.Adami, C.Nicolini.** Biosens. & Bioelectronics, **7**, 57 (1992).
5. **G.Massobrio, S.Martinoia, M.Grattarola.** Sens. and Actuators B, **7**, 484 (1992).
6. **W.J.Parak, U.G.Hofmann, H.E.Gaub, J.C.Owicki.** Sens. Actuators A, **63**, 47 (1997).
7. **A.Poghossian, M.J.Schöning.** Silicon-based chemical and biological field-effect sensors. Encyclopedia of Sensors. Ed. By C.A. Grines, E.C. Dickey, and M.V. Pishko, **9**, 463 (2006).
8. **T.Yoshinobu, H.Ecken, A.Poghossian, H.Luth, H.Iwasaki, M.J.Schöning.** Sens. and Actuators B, **76**, 388 (2001).
9. **S.-L.Jang, Y.-S.Chen, P.-C.Chang.** Solid-State Electron., **36**, 727 (1993).
10. **K.Okamoto, S.Inoue.** Solid-State Electron., **16**, 657 (1973).
11. **M.Madheswaran, P.Chacrabarti.** Solid-State Electron., **42**, 795 (1998).

12. **Yu.Abrahamian, R.Martirosyan, F.Gasparyan.** Methods and Materials for Remote Sensing. Infrared Photo Detectors, Radiometers and Arrays. N.Y., Kluwer Academic Publishers, 2004.
13. **E.Suzuki, Y.Hayashi.** J. Appl. Phys., **66**, 5398 (1989); IEEE Trans. ED, **36**, 1150 (1989).
14. **H.M.McConnell, J.C.Owicki, J.W.Parce, et al.** Science, **257**, 1906 (1991).
15. **A.Haemmerli, J.Janata, J.Brophy.** J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, **129**, 2306 (1982).
16. **A.B.M.Ismail, T.Harada, T.Yoshinobu, H.Iwasaki, M.J.Schöning, H.Lueth.** Sens. and Actuators B, **71**, 169 (2000).
17. **L.Bousse, N.F.De Rooij, P.Bergveld.** IEEE Trans., **ED-30**, 1263 (1983).
18. **W.M.Siu, R.S.C.Cabbold.** IEEE Trans. Electron Devices, **ED-26**, 1805 (1979).
19. **M.Janicke, M.Daniel, et al.** Microelectronics Journal, **35**, 831 (2004).
20. **G.Massobrio, S.Martinova, M.Grattarola.** Simulation of semiconductor devices and processes, **4**, 563 (1991). Ed. W. Fichtner, D. Aemmer, Zurich (Switzerland), Sept. 12-14, 1991.
21. **J.C.Owicki, L.J.Bousse, et al.** Annual Rev. Biophys. Biomol. Struct., **23**, 87 (1994).
22. **T.Yoshinobu, M.J.Schöning, R.Otto, et al.** Sens. and Actuators B, **95**, 352 (2003).

ԼՈՒՑՍՈՎ ՀԱՍՑԵԱԳՐՎՈՂ ՊՈՏԵՆՑԱԶՈՓԱԿԱՆ ՍԵՆՍՈՐՆԵՐԻ ՄՈՂԵԼԱՎՈՐՈՒՄ ԵՎ ՀԱՇՎԱՐԿ

Ֆ.Վ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Մոդելավորված և տեսականորեն հետազոտված են կիսահաղորդիչ/մեկուսիչ/էլեկտրոլիտ և կիսահաղորդիչ/մեկուսիչ/մեմբրան/էլեկտրոլիտ կառուցվածքով լույսով հասցեագրվող պոտենցաչափական սենսորները: Մոդելավորված է սենսորի աշխատանքը մոդուլացված արտաքին ճառագայթման ազդեցության տակ: Ստացված են չափման ենթակա ֆոտոհոսանքի տեսական արտահայտությունները, որոնք բացահայտ կախվածության մեջ են կիսահաղորդիչի և մեկուսիչի էլեկտրաֆիզիկական և երկրաչափական պարամետրերից, ճառագայթման հզորությունից և կլանման գործակցից, կիրառված լարումից, ինչպես նաև pH կոնցենտրացիայից: Ներկայացված են p-Si/SiO₂/Ta₂O₅/էլեկտրոլիտ և p-Si/SiO₂/Ta₂O₅/մեմբրան/էլեկտրոլիտ կառուցվածքով սենսորների համար կատարված թվային հաշվարկների արդյունքները: Ցույց է տրված, որ կամայական մեմբրանի միայն պարբերական գրգռում է հանգեցնում ֆոտոհոսանքի էական փոփոխության:

MODELING AND SIMULATION OF LIGHT-ADDRESSABLE POTENTIOMETRIC SENSORS

F.V. GASPARYAN

Results of modeling and theoretical simulation of the influence of intensity-modulated irradiation on the light-addressable potentiometric sensors based on the electrolyte-insulator-semiconductor and electrolyte-membrane-insulator-semiconductor structures are presented. A theoretical model for measuring a.c. photocurrent is developed based on the assumption that under modulated irradiation the conductivity of the semiconductor depletion layer is modulated. The electric equivalent a.c. schemes are presented and the measured a.c. components of photocurrents are calculated. Analytical expressions for photocurrent dependences on the parameters of the semiconductor and insulator, irradiation adsorption coefficient and intensity, gate voltage and pH concentration are presented. Numerical calculations are made for the p-Si/insulator/electrolyte and p-Si/insulator/membrane/electrolyte sensors. It is shown that only periodical excitation of any membrane brings to essential changes of the a.c. component of photocurrent.