

С.С. Алхасов, Л.П. Милешко, А.С. Хлебинская
(Южный федеральный университет; e-mail: stanislav.alkhasov@fib.sfedu.ru)

ПРИНЦИП ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ И ОСНОВНЫЕ СФЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ

Проведён обзор в области технологий изготовления ионоселективных полевых транзисторов (ИСПТ). Описаны развитие технологий изготовления ИСПТ, различные модификации транзисторов данного типа. Произведен анализ чувствительности материалов для их изготовления, а также представлен принцип работы ИСПТ.

Ключевые слова: ионоселективный полевой транзистор, подзатворный диэлектрик, ионочувствительная мембрана, pH-чувствительность.

S.S. Alkhasov, L.P. Milesko, A.S. Khlebinskaya

PRINCIPLE OF OPERATION AND MAIN USING SPHERES OF ION-SELECTIVE FIELD-EFFECT TRANSISTORS

The review has been performed in the field of semiconducting technologies of ion-selective field-effect transistors (ISFET) fabrication. Development of ISFET technologies, different modifications of these transistors are described. Analysis of materials sensitivity has been carried out for their fabrication. The principle of ISFET operation also is presented.

Keywords: ion-selective field-effect transistor, gate dielectric, ion-sensitive membranes, pH-sensitivity.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 22 июля 2014 г.

На сегодняшний день наблюдается резкое ухудшение качества питьевой воды, которое вызвано бесконтрольным использованием водными природными ресурсами, использованием химических веществ в сельском хозяйстве, развитием промышленности при неразвитой системе очистных сооружений. Для устранения этих причин построена система гидромониторинга, но аппаратное обеспечение данной системы недостаточно высоко. Решить проблемы аппаратного обеспечения гидромониторинга возможно благодаря применению устройств, работающих в полевых условиях, которые можно устанавливать непосредственно в местах загрязнения.

В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений в области полупроводниковых технологий является разработка **ионоселективных полевых транзисторов (ИСПТ)** для определения загрязнения природных и сточных вод.

Использование ИСПТ

Первый ионоселективный полевой транзистор был описан П. Бергвельдом в 1972 году. Его предполагалось использовать для электрофизиологических измерений ионного состава в окружении нервных тканей. Данный ИСПТ состоял из МДП-транзистора, затвор которого был заменен тестируемым раствором [1]. В 1974 году Мацуо и Вайс предложили улучшить данный транзистор путем применения нитрида кремния в качестве чувствительного подзатворного слоя [2].

В 1977 году К. Джонсон, С. Мосс предложили мультисенсор на основе ИСПТ с подзатворным диэлектриком SiO_2 и Al_2O_3 , мембрана которого пластифицирована в поливинилхлоридной матрице (ПВХ) [3]. Данный мультисенсор предполагалось использовать для обнаружения в теле человека антител, антигенов, гормонов и других веществ. В 1979 году Гукел и Мадисон также разрабатывают ИСПТ с химически чувствительной полимерной мембраной на основе ПВХ [4].

В 1980 году Дж. Шенк патентует ИСПТ для детектирования биологических реакций [5]. В 1994 году Сон и Ноун предлагают новый способ изготовления ИСПТ, путем использования нового материала для подзатворного диэлектрика – Ta_2O_5 [6].

В России на сегодняшний день выданы патенты Институту геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН и Институту нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН за изобретение ИСПТ с улучшенными характеристиками, то есть с увеличенным временем жизни и практически с полным устранением воздействия изменения рН на его работу. Решение данной задачи достигается тем, что ИСПТ, включающий монокристаллическую подложку с расположенным на ней затвором, содержащим последовательно нанесенные слои диоксида кремния и пентоксида тантала, и ионочувствительной мембраной, пластифицированной в ПВХ матрице, дополнительно содержит промежуточный слой полимерного соединения толщиной 1-3 мкм, выбранного из класса гребнеобразных полимеров на основе полиалкилметакрилатов или полиалкилакрилатов с длиной алкильной цепочки $\text{C}_{10} - \text{C}_{22}$, при этом промежуточный слой расположен между слоем пентоксида тантала затвора и ионоселективной мембраной [7].

Также выдан патент Тамбовскому государственному техническому университету за повышение точности определения активности ионов в растворе. В способе измерения активности ионов в растворах, состоящем в компенсации изменений напряжения сток-исток индикаторного ИСПТ, вызванных отклонением потенциала ионоселективной мембраны, дополнительно измеряют температуру вспомогательного электрода, и в соответствии с математической моделью физико-химических процессов в измерительной ячейке находится искомая активность ионов [8].

Принцип работы ИСПТ

Благодаря достижениям в области микроэлектроники были разработаны ионоселективные полевые транзисторы. Они представляет собой видоизмененный полевой транзистор с изолированным затвором.

Ионоселективный полевой транзистор есть не что иное, как классический МДП полевой транзистор с затвором в форме электрода сравнения, который отделен от самой структуры и соединяется с затворной областью через водный раствор (рис. 1) [9].

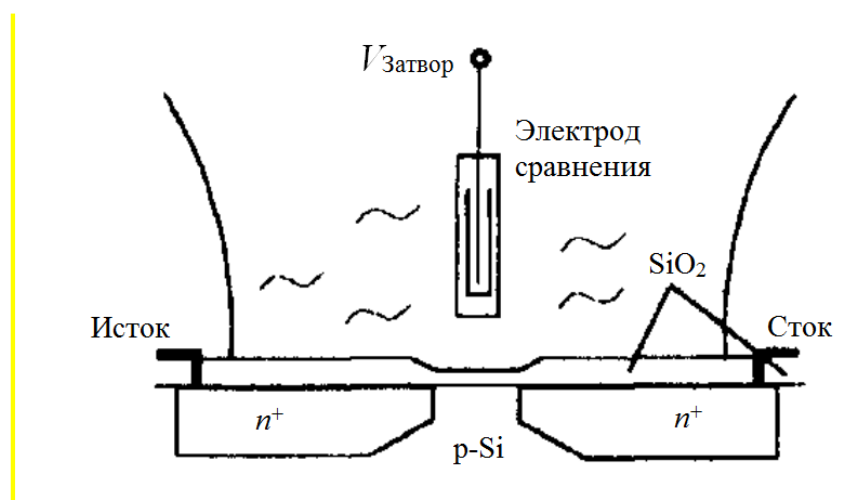


Рис. 1. Схематический вид ИСПТ

Основная часть ионоселективного полевого транзистора – это полупроводник с дырочной проводимостью (*p*-типа), в котором есть две области с электронной проводимостью – исток и сток, которые представляют собой полупроводники *n*-типа. Над каналом между ними расположен управляющий электрод-затвор, отделенный от подложки слоем подзатворного диэлектрика. На поверхность полупроводника наносится металлооксидный изолятор, на который затем наносят ионоселективную мембрану.

Сила тока, проходящего между истоком и стоком, определяется входным напряжением.

Исследуемый раствор контактирует с ионоселективной мембраной, что приводит к возникновению на поверхности мембраны потенциала, который контролирует силу тока между стоком и истоком. Сила тока, в свою очередь, зависит от мембранного потенциала, который зависит от активности определяемых ионов в исследуемом растворе.

Описание механизма работы ИСПТ можно начать с теоретического описания работы МДП – транзистора [10]. Уровень Ферми одинаков как для металла, так и для полупроводника. Он начинает различаться из-за прикладываемого напряжения. Изгиб зон приводит сначала к обеднению приповерхностной области дырками, затем у поверхности полупроводника возникает область, обогащенная электронами.

Для ИСПТ существует возможность химически модифицировать пороговое напряжение через поверхностный потенциал на границе раздела электролит/оксид. Различают четыре основных источника возникновения разности потенциалов на границе раздела твердая фаза/электролит: 1) адсорбция молекул, обладающих собственным дипольным моментом; 2) перенос заряда через границу раздела; 3) различие в специфической адсорбции ионов противоположного знака на твердой поверхности; 4) поляризация атомов и молекул в неоднородном силовом поле вблизи границы раздела. Потенциал, устанавливающийся в результате химического взаимодействия, действует последовательно с любым внешним смещением, приложенным к затвору, и поэтому регистрируется аналогично изменению напряжения на затворе МДП ПТ.

Открытый слой диэлектрика в области затвора является чувствительным элементом и обеспечивает преобразование активности протонов в растворе в электрический сигнал. В качестве диэлектрика используют оксид кремния, нитрид кремния, а также оксиды различных металлов (например, Al_2O_3 , Ni_2O_5 , Ta_2O_5). Хороший обзор по изучению характеристик рН с затворными областями из SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 и Ta_2O_5 представлен в начале 80-х гг. Мацуо и Эсаши. SiO_2 оказался худшим материалом в плане рН-чувствительности, поскольку диапазон чувствительности составлял 25-48 мВ/рН с нелинейной зависимостью от рН. Si_3N_4 демонстрировал чувствительность в пределах 46-56 мВ/рН, а Al_2O_3 и Ta_2O_5 показали почти что идеальную чувствительность (53-57 и 56-57 мВ/рН соответственно). Но для практических целей был выбран Si_3N_4 , который, несмотря на средние результаты, наиболее хорошо изучен и широко используется в технологии ИС [9].

При погружении датчика в водный раствор на поверхности диэлектрика образуются комплексы вида $\text{X}-\text{O}^-$, $\text{X}-\text{OH}$, $\text{X}-\text{OH}_2^+$ (X – основа материала диэлектрика, то есть атом кремния или металла). В результате ассоциации и диссоциации протонов комплексы могут трансформироваться из одной разновидности в другую. Таким образом, образуется термодинамически равновесная реакция обмена протонами между раствором и поверхностью диэлектрика. Установившаяся концентрация данных комплексов зависит от активности протонов в растворе, то есть от величины рН. При уменьшении рН поверхность диэлектрика адсорбирует протоны из раствора, а при увеличении наоборот отдаёт избыточные протоны. Суммарный поверхностный заряд изменяется при изменении рН в любую сторону. Соответственно меняется падение напряжения на границе раздела раствор-диэлектрик, что приводит к изменению напряженности электрического поля в полупроводнике, и в конечном итоге, к изменению проводимости канала транзистора, которое может быть зафиксировано с помощью электрических измерений. Для придания ИСПТ химической чувствительности к определённому веществу, поверх подзатворного диэлектрика наносят хемоселективную мембрану физико-химической адгезией. Например, достаточно селективный отклик на ионы водорода получают заме-

ной тонкого слоя окисла над инверсионной областью МДП-транзистора на тонкий слой нитрида кремния. Такой транзистор называют рН-селективным. Натрий-селективный полевой транзистор формируют посредством нанесения на тонкий слой подзатворного диэлектрика боросиликатное стекло нужного состава. Если на тонкий слой диэлектрика нанести полимерную плёнку с примесью валиномицина или краун-эфира, то полевой транзистор становится калий-селективным. Если же полимерную плёнку модифицировать *n*-(1,1,3,3-тетраметил-бутил)-фенилфосфорной кислотой, то полевой транзистор становится кальций-селективным.

На рисунке 2 представлен мультисенсор на ИСПТ, предназначенный для одновременного измерения концентрации 4-х вышеупомянутых видов ионов. Этот потенциометрический сенсор состоит из пяти ИСПТ, сформированных на одном кристалле кремния. Один из них является рН-селективным, второй – натрий-селективным, третий – калий-селективным, четвёртый – кальций-селективным. Пятый используется в качестве "нулевого" полевого транзистора, затвор которого выполняет роль электрода сравнения. Весь кристалл с внешними выводами, кроме зоны контакта с контролируемым раствором, защищают изолирующим компаундом. При измерении концентрации ионов кристалл на некоторое время опускают в контролируемый раствор или капают на него контролируемый раствор сверху. Внешние выводы соединены с небольшим электронным блоком, на дисплей которого и выводятся результаты измерения.

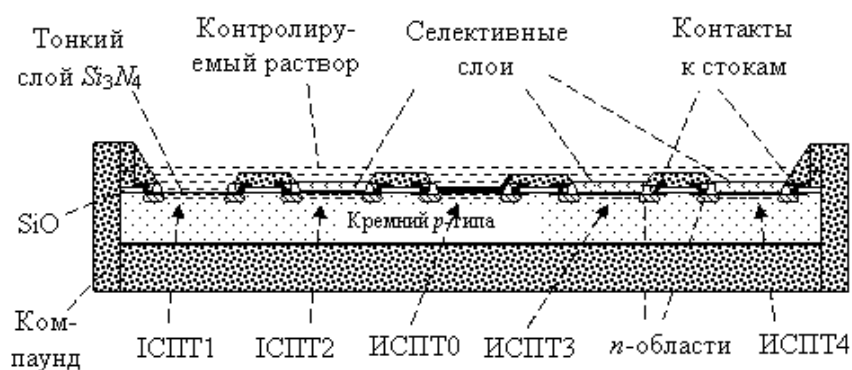


Рис. 2. Мультисенсор на ИСПТ:

- ИСПТ0 – опорный полевой транзистор;
- ИСПТ1 – рН-чувствительный полевой транзистор;
- ИСПТ2 – Na⁺-селективный полевой транзистор;
- ИСПТ3 – калий-селективный полевой транзистор;
- ИСПТ4 – кальций-селективный полевой транзистор

Видно, что конструкции ионоселективных полевых транзисторов разнятся в зависимости от области применения, а также вида ионов, концентрации которых необходимо измерить.

Таким образом, ионоселективные полевые транзисторы используют для определения загрязнений природных и сточных вод. Данные электрохимические преобразователи применяют для определения различных химических веществ в растворах потенциометрическими методами анализа в медицине, биологии, сельском хозяйстве, а также в системах контроля окружающей среды. Применение ИСПТ полностью решает проблемы аппаратного обеспечения системы гидромониторинга.

Литература

1. **Bergveld P.** Development, operation and application of the ion-sensitive field effect transistor as a tool for electrophysiology // IEEE Trans. Biomed. Eng. 1972. 19. Pp. 342-351.
2. **Matsuo T., Wise K.D.** An integrated field effect electrode for biopotential recording // IEEE Trans. Biomed. Eng. 1974. 21. Pp. 485-487.
3. **Pat. 4020830 USA**, IPC G01N35/10, H01L29/00, G01N27/414, A61B5/1486, G01N33/543, etc. Selective chemical sensitive FET transducers / Janata J.A., Johnson C.C., Moss S.D. US 05/557,545; priority date Mar 12, 1975; publication date May 3, 1977.
4. **Pat. 4180771 USA**, IPC H01L29/78, G01N27/414, G01N27/00, A61B5/00. Chemical-sensitive field-effect transistor / Guckel H. US 05/856,935; priority date Dec 2, 1977; publication date Dec 25, 1979.
5. **Pat. 4238757 USA**, IPC G01N33/543, G01N27/414, H01L29/51. Field effect transistor for detection of biological reactions / Schenck J.F. US 05/668,584; priority date Mar 19, 1976; publication date Dec 9, 1980.
6. **Pat. 5319226 USA**, IPC G01N27/414, H01L29/78. Method of fabricating an ion sensitive field effect transistor with a Ta₂O₅ hydrogen ion sensing membrane / Kwon D.H., Sohn B.K. US 07/846,363; priority date Sep 6, 1991; publication date Jun 7, 1994.
7. **Пат. 2097755 РФ**, МПК⁶ G01N27/414. Ионоселективный полевой транзистор / Ванифатова Н.Г., Исакова Н.В., Колычева Н.В., Надь В.Ю., Петрухин О.М. и др. № 95106578/25; заявл. 25.04.95; опубл. 27.11.97.
8. **Пат. 2244917 РФ**, МПК⁶ G01N27/414. Способ измерения активности ионов в растворах и устройство для его осуществления / Сазонов В.В., Килимник А.Б., Шелохвостов В.П., Чернышов В.Н. № 2003113035/28; заявл. 05.05.03; опубл. 20.01.05.
9. **Дзядевич С.В.** Биосенсоры на основе ионоселективных полевых транзисторов: теория, технология, практика // Біополімери і клітина. 2004. Т. 20, № 1-2. С. 7-16.
10. **Шульга А.А., Стриха В.И.** Современное состояние разработок биосенсоров на основе полупроводниковых структур // Биотехника - новое направление компьютеризации. М.: Наука, 1990. С. 63-82.