

PACS numbers: 68.37.Ps, 73.50.Pz, 81.05.Je, 81.07.Bc, 81.15.Ef, 85.60.Gz, 87.80.-y

Нанокристаллические пленки оксида церия для биолюминесцентных сенсорных систем

А. В. Борисов, А. Н. Шмырева, Н. В. Максимчук

*Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»,
просп. Победы, 37,
03056 Киев, Украина*

Изучены свойства нанокристаллических пленок оксида церия, установлены основные закономерности их формирования в зависимости от технологических режимов вакуумного нанесения методом взрывного испарения и типа подложки с целью создания высокочувствительных фотоприемников. Морфология поверхности пленок CeO_x исследовалась методом атомно-силовой микроскопии, а электронная структура пленок — методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На фотоэлектронном спектре наблюдаются максимумы трёх- и четырёхвалентного Се. Показано, что наибольшей фоточувствительностью в спектральном диапазоне 380–450 нм обладают нанокристаллические пленки со структурой $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CeO}_x$, осажденные при температуре 200°C, и пленки со структурой $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x$ с температурами осаждения 200°C и 300°C. Минимальным ТКС в области рабочих температур обладают пленки, нанесенные на подложку из SiO_2 при температуре 200°C, — 0,36% /град.

Досліджено властивості нанокристалічних плівок оксиду церію, встановлено основні закономірності їхнього формування в залежності від технологічних режимів вакуумного нанесення методом вибухового випаровування і типу підложжя з метою створення високочутливих фотоприймачів. Морфологія поверхні плівок CeO_x досліджувалася методом атомово-силової мікроскопії, а електронна структура плівок — методом Рентгенової фотоелектронної спектроскопії. На фотоелектронному спектрі спостерігаються максимуми три- та чотиривалентного Се. Показано, що найбільшу фоточутливість у спектральному діапазоні 380–450 нм мають нанокристалічні плівки зі структурою $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CeO}_x$, осаджені за температури 200°C, та плівки зі структурою $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x$ з температурами осадження 200°C і 300°C. Мінімальний температурний коефіцієнт опору в області робочих температур спостерігався у плівок, нанесених на підложжя з SiO_2 за температури 200°C, — 0,36% /град.

For the purpose of creation of the high-sensitive photodetectors, the properties of nanocrystalline films of cerium oxide are studied, and the basic mechanism of their formation depending on the technological conditions of vacuum deposition by means of explosive evaporation and type of substrate are determined. Morphology of CeO_x films surface is investigated using atomic-force microscopy technique, and electronic structure of films is studied with using the method of x-ray photoelectron spectroscopy. The x-ray diffraction peaks of Ce(III) and Ce(IV) are observed in photoelectronic spectrum. As shown, the films deposited on SiO_2 substrate at 200°C and the films deposited on Si_3N_4 substrate at 200°C and 300°C exhibit the most photosensitivity within the spectral range of 380–450 nm. Minimal temperature-resistance coefficient, 0.36%/deg, at operating temperature is revealed in the films deposited on SiO_2 substrate at 200°C .

Ключевые слова: нанокристаллические пленки, оксид церия, фоторезистивные преобразователи, биолюминесцентные сенсоры.

(Получено 8 апреля 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Биолюминесцентные сенсоры способны интегрировать эффекты смесей токсикантов, определять концентрацию канцерогенных веществ. Однако, для биолюминесцентных реакций характерен низкий уровень излучения (600 квантов/с·см²) и поэтому его регистрируют с помощью фотоэлектронных умножителей, которые обладают высокой фоточувствительностью и возможностью регистрации малых потоков света, но отличаются высокой стоимостью [1, 2]. Для количественного флуоресцентного анализа используются также флуоресцентные широкополосные высокоапертурные микроскопы, снабженные видео- или фотокамерами на основе охлаждаемых ПЗС-матриц и компьютером [3]. Высокая цена и громоздкость такого оборудования ограничивает его использование.

Спектральный диапазон флуоресцентных сенсоров лежит в коротковолновой части спектра 380–450 нм, что обуславливает необходимость выбора или разработки новых типов фотоприемников, которые должны, кроме этого, обладать высокой фоточувствительностью, быстродействием, низким уровнем шумов, стабильностью, низким рабочим напряжением и микроминиатюрностью.

Перспективным с такой точки зрения представляется использование наноразмерных материалов, которые в последнее время широко обсуждаются в мировой литературе, поскольку их применение обещает существенный прогресс в материаловедении и физике твердого тела [4]. Так, в области оксидной керамики снижение размеров частиц исходного порошка от микро- до нанометров позволяет не только повысить плотность и улучшить механические характеристики керамических материалов, но и существенно изменить

их физические свойства. Последнее обусловлено тем, что при переходе от макро- и микро- к нанометровому диапазону размеров частиц твердых тел (менее 100 нм) свойства веществ существенно изменяются. При этом изменения затрагивают основные характеристики твердого тела — параметр решетки, электронную структуру, температуры плавления и фазовых превращений, температуры Дебая и Кюри, скорость диффузии и химических реакций.

Оксиды церия представляют огромный интерес благодаря своим уникальным свойствам с точки зрения различных применений. Тонкие пленки CeO_x имеют постоянную решетки, равную 0,541 нм, мало отличающуюся от постоянной решетки кремния, что делает возможным создание эпитаксиальных изолирующих слоев в кремниевой технологии, МДП-приборов и интегральных схем со стабильными характеристиками, а также большие значения показателя преломления и диэлектрической постоянной. Таким образом, пленки CeO_x хорошо подходят для применений в оптических, электрооптических, микроэлектронных и оптоэлектронных устройствах [5]. Валентность церия влияет на структуру оксидов церия: оксид церия (IV) CeO_2 образует кубическую решетку, тогда как оксиды церия (III) Ce_2O_3 имеют гексагональную кристаллическую решетку. Было установлено, что нанокристаллические пленки CeO_x состоят в основном из зерен CeO_2 , причем значительная концентрация Ce^{3+} наблюдается на границах зерен, образуя аморфный Ce_2O_3 . Небольшое количество Ce^{3+} также размещается вокруг вакансий атомов кислорода [5].

Очевидно, что физические свойства пленки существенно зависят от состояния ее поверхности, стехиометрии, кристалличности, плотности, микроструктуры и кристаллографической ориентации, то есть, в первую очередь, от методов получения пленки. В связи с этим были изучены свойства нанокристаллических пленок оксида церия в зависимости от технологических режимов вакуумного нанесения и типа подложки с целью создания высокочувствительных фотоприемников [6].

2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦЕРИЯ

Пленки CeO_x были получены из порошкообразных смесей и соединений методом взрывного испарения (метод «вспышки»). Сущность метода заключается в мгновенном испарении очень малой дозы смеси или соединения с поверхности испарителя, температура которого должна соответствовать температуре испарения наименее летучего вещества [7–11].

При взрывном испарении большое значение имеет выбор материала испарителя. Так как испаритель должен иметь температуру,

как правило, превышающую 2000°C , то материал его должен легко нагреваться и не должен взаимодействовать с испаряемым веществом. Чаще всего используют вольфрамовые или танталовые ленты толщиной $0,1\text{ мм}$, нагреваемые с помощью электрического тока. Испарение данным методом проводится обычно в вакууме $10^{-3}\text{--}10^{-2}$ Па. Пленки оксида церия осаждались при температурах $175\text{--}300^{\circ}\text{C}$ на подложки монокристаллического кремния с пленками оксидированного кремния и нитрида кремния.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦЕРИЯ

С целью достижения максимальной чувствительности фоторезистивных преобразователей для биолюминесцентных сенсорных систем были проведены комплексные исследования структурных, электрофизических, фотоэлектрических и температурных характеристик экспериментальных образцов фоторезисторов с различным типом структуры. Основным критерием оценки фоточувствительности пленочных фоторезисторов служило изменение сопротивления или выходного тока при малых уровнях облучения полупроводниковыми светодиодами в спектральном диапазоне $380\text{--}450\text{ нм}$, в котором наблюдается биолюминесценция.

Морфология поверхности пленок CeO_x исследовалась методом атомно-силовой микроскопии на серийном микроскопе NanoScope IIIa (DI, США) в режиме периодического контакта кремниевым зондом с номинальным радиусом острия $5\text{--}10\text{ нм}$, а электронная структура пленок исследовалась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) на электронном спектрометре 'SERIES 800 XPS' Kratos Analytical. На фотоэлектронном спектре наблюдаются

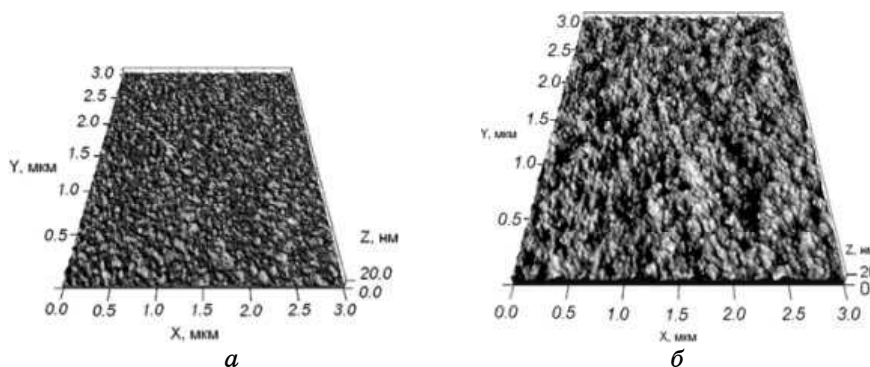


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пленки оксида церия, осажденной на пленку оксида кремния при температурах 175°C (а) и 250°C (б).

максимумы трёх- и четырёхвалентного Ce. Рентгеноструктурные исследования полученных пленок на основе оксида церия, выполненные на X-дифрактометре модели DMAX-B Japan, показали наличие пика, характерного для нанокристаллической фазы этого оксида [12]. На рисунке 1 представлены АСМ-изображения поверхности пленок оксида церия, имеющих нанокристаллическую структуру.

Поверхности сформированы плотноупакованным массивом нанозерен, которые имеют диаметр 20 нм и высоту до 1,5 нм при температуре подложки 175°C и увеличиваются в размерах (диаметр до 30–50 нм, высота до 4–5 нм) при температуре осаждения 250°C.

Проводимость нанокристаллических пленок зависит от их структуры, размеров нанокристаллитов, свойств межфазных границ. Вольтамперные характеристики исследуемых образцов фоторезисторов в указанном на рис. 2 диапазоне напряжений нелинейны и несимметричны. Нелинейность объясняется наличием межзеренных границ в структуре пленки и, соответственно, потенциальных барьеров, высота которых влияет на величину проводимости.

В настоящее время нет четкой теории, которая бы описывала механизм переноса заряда в нанокристаллах. Большинство авторов склоняются к какому-нибудь одному механизму переноса на конкретном участке вольтамперной характеристики. Это такие механизмы, как надбарьерный переход, термически активированное туннелирование, полевая эмиссия (туннельный эффект). Можно предположить, что в данном случае мы имеем дело с токами, ограниченными пространственным зарядом.

Пленочные фоторезисторы подвергались ультрафиолетовому облучению с максимумом спектральной характеристики на длине волны $\lambda = 350$ нм с помощью ртутной ультрафиолетовой лампы Спектр-UV5-A4-M. Установлено, что нанокристаллические пленки, нане-

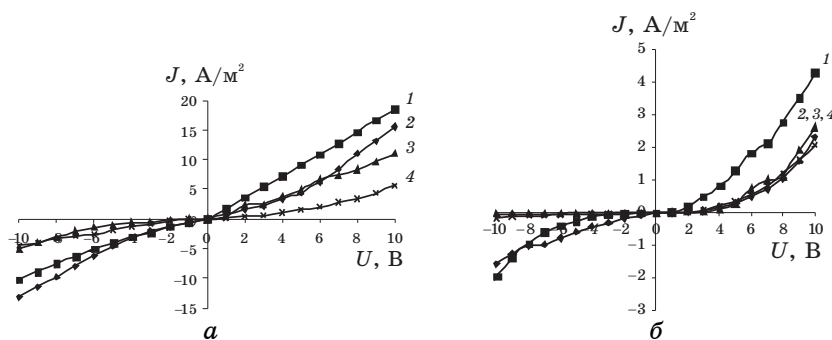


Рис. 2. Темновые вольтамперные характеристики пленочных фоторезисторов на основе CeO_x со структурами $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CeO}_x/\text{Me}$ (а) и $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x/\text{Me}$ (б) при различных температурах осаждения пленки: 1 — 200°C; 2 — 175°C; 3 — 250°C; 4 — 300°C.

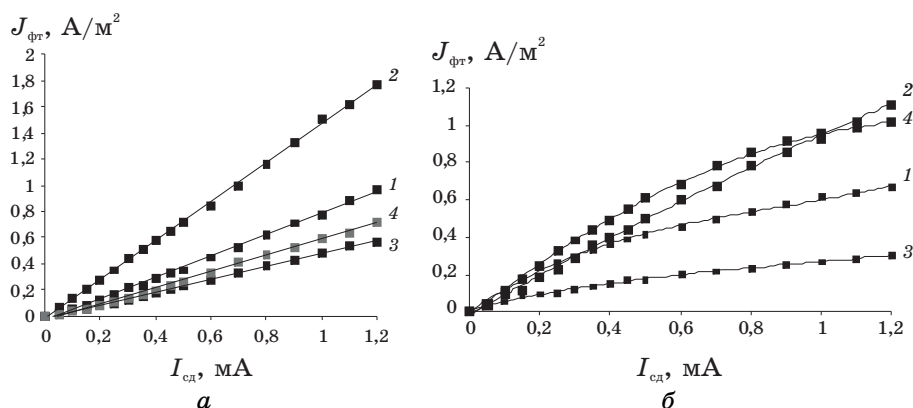


Рис. 3. Проходные характеристики оптронов СД–ФР со структурами $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CeO}_x$ (а) и $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x$ (б) с различными температурами осаждения пленки CeO_x : 1 — 175°C; 2 — 200°C; 3 — 250°C; 4 — 300°C.

сенные на подложку из SiO_2 , обладают большей чувствительностью к УФ излучению по сравнению с пленками, осажденными на подложке из Si_3N_4 . Кроме того, максимальная чувствительность характерна для пленок, осажденных при температуре 175°C. Такой характер фоточувствительности сохраняется и для коротковолнового излучения видимого диапазона спектра.

С помощью стандартного люменометра, в котором используется фотоэлектронный умножитель, установлен диапазон токов через светодиоды для калибровки созданных фоточувствительных сенсоров (0,1–1,8 мА). Для проверки чувствительности разработанных пленочных фоторезисторов к синему излучению, которое характерно для биохемилюминесценции, были проведены исследования передаточных характеристик оптронных пар с применением соответствующих полупроводниковых светодиодов (рис. 3).

Зависимости плотности фототока в фоторезисторах от входного тока через светодиод имеют различный характер в зависимости от технологических параметров осаждения пленки и типа подложки. Наибольшей фоточувствительностью в спектральном диапазоне 380–450 нм обладают нанокристаллические пленки со структурой $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CeO}_x$, осажденные при температуре 200°C, и пленки со структурой $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x$ с температурами осаждения 200°C и 300°C. В результате квантово-размерных эффектов, которые связаны с изменением размера нанокристаллитов, происходит увеличение ширины запрещенной зоны и, соответственно, повышение фоточувствительности в коротковолновой части спектра. При освещении белым светом максимальная фоточувствительность характерна для обеих структур нанокристаллических пленок CeO_x , которые были нанесены при температуре подложки 200°C (рис. 4).

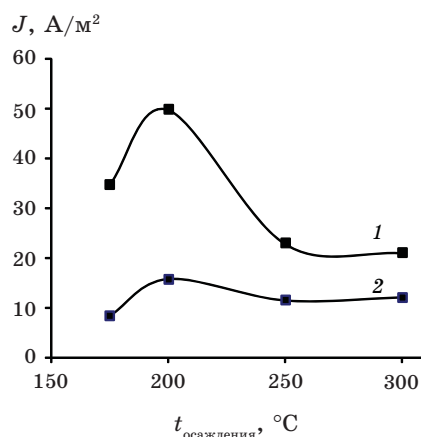


Рис. 4. Зависимость плотности фототока от температуры осаждения пленки CeO_x в структурах $\text{Si/SiO}_2/\text{CeO}_x$ (1) и $\text{Si/Si}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x$ (2) при освещении фоторезисторов белым светом освещенностью 7000 лк.

Структурные изменения пленок сказываются и на характере температурной зависимости проводимости. Исследование температурных характеристик проводились при помещении образцов пленочных фоторезисторов в термокамеру МС-71, температура в которой изменялась в пределах -60 – $+80^\circ\text{C}$ по заданной программе (длительность цикла — 4 ч). С помощью цифрового омметра ШЗ00/1 проводилось измерение сопротивления фоторезисторов (рис. 5 и 6) и вычислены температурные коэффициенты сопротивления (ТКС) исследуемых пленочных фоторезисторов.

Пленочные фоторезисторы на основе CeO_x чувствительны к изменению температуры. С ростом температуры сопротивление исследуемых фоторезисторов уменьшается, что характерно для полупроводниковых материалов. Полученные температурные зависимости (рис. 5) хорошо аппроксимируются экспоненциальной функцией вида $R = B_0 + A_0 \exp(-T/T_0)$. Данный вид зависимости обосновывается проводимостью, основанной на термически активированном туннелировании через параболический потенциальный барьер.

На температурных характеристиках наблюдались участки резкого спада сопротивления при пониженных температурах и слабого изменения сопротивления при повышенных температурах. Такой характер температурной зависимости можно объяснить изменением механизмов переноса заряда. При понижении температуры, когда тепловой энергии носителя заряда недостаточно для перехода в зону проводимости, реализуется прыжковый механизм проводимости в запрещенной зоне: носители заряда туннелируют от одной ловушки к другой. При довольно низких температурах механизм переноса заряда заключается в перескоках по локализованным состояниям вблизи

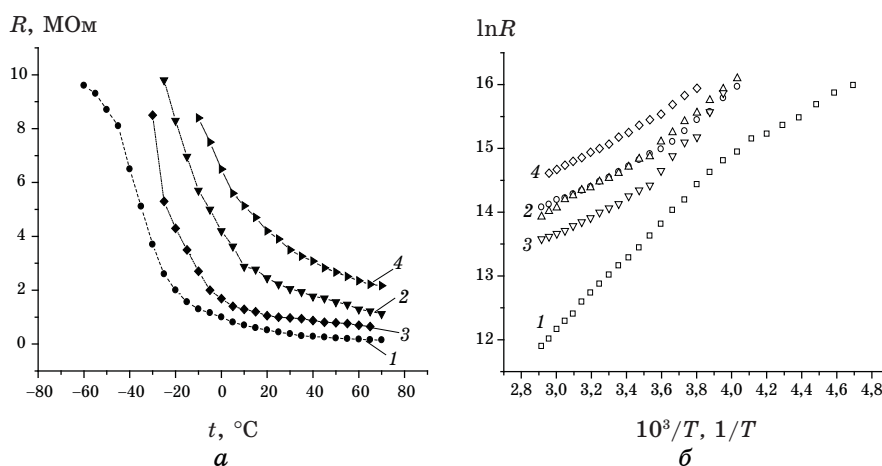


Рис. 5. Температурные зависимости сопротивления фоторезисторов со структурой $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x/\text{Me}$ при разных температурах осаждения пленки CeO_x : 1 — 175 $^{\circ}\text{C}$; 2 — 200 $^{\circ}\text{C}$; 3 — 250 $^{\circ}\text{C}$; 4 — 300 $^{\circ}\text{C}$.

уровня Ферми. На температурных зависимостях, построенных в логарифмическом масштабе, наблюдается два участка с разным наклоном. Это можно объяснить пороговым включением механизма переноса, обусловленного более глубокими примесными центрами.

Полученные температурные зависимости темнового сопротивления указывают на то, что при температурах осаждения 175 $^{\circ}\text{C}$ и 200 $^{\circ}\text{C}$ на подложку из SiO_2 формируются низкоомные пленки CeO_x , а их температурные характеристики близки к линейным, тогда как при температурах осаждения 250 $^{\circ}\text{C}$ и 300 $^{\circ}\text{C}$ пленки получают высокоомные, а их температурные характеристики можно аппроксимировать экспоненциальной зависимостью. Минимальным ТКС в области рабочих температур обладают пленки, нанесенные на подложку SiO_2 при температуре 200 $^{\circ}\text{C}$, — 0,36%/град.

Энергия активации примесей в нанокристаллических пленках CeO_x , осажденных при температурах 200 $^{\circ}\text{C}$, 220 $^{\circ}\text{C}$ и 250 $^{\circ}\text{C}$ составляла 0,22–0,24 эВ для $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x$ структур и 0,1–0,11 эВ для $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CeO}_x$ структур, тогда как при температуре осаждения 175 $^{\circ}\text{C}$ она увеличилась примерно в два раза — 0,47 эВ в структурах $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x$ и 0,24 в структурах $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CeO}_x$, что свидетельствует о формировании примесных уровней различной природы, которая может быть интерпретирована после проведения химического анализа состава пленок методами Оже-спектроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии.

Экспериментальная проверка пригодности разработанных фоторезисторов для регистрации слабых световых потоков, которые возникают при протекании биолюминесцентных процессов, и возмож-

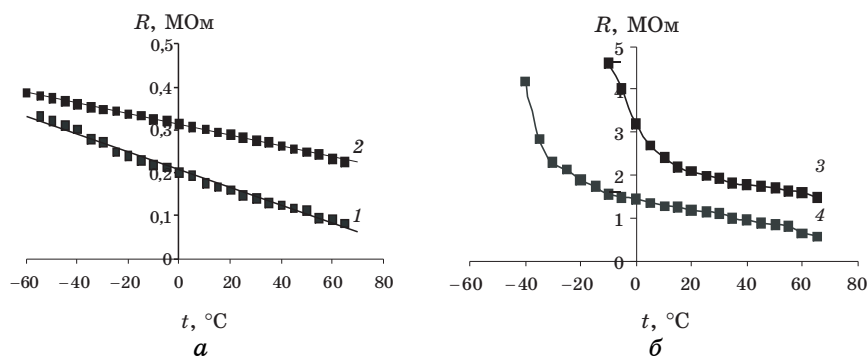


Рис. 6. Температурные зависимости сопротивления низкоомных (кривые 1, 2) и высокоомных фоторезисторов (кривые 3, 4) со структурой $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CeO}_x/\text{Me}$ при разных температурах осаждения пленки CeO_x : 1 — 175°C ; 2 — 200°C ; 3 — 250°C , 4 — 300°C .

ности определения ее изменения при воздействии токсических веществ, была выполнена при тестировании концентрации такого токсического вещества, как пестицид метомил. Точность определения концентрации метомила с применением разработанного биолюминесцентного сенсора составила $0,1 \text{ мг/л}$.

4. ВЫВОДЫ

Тонкопленочные фоторезистивные преобразователи на основе оксида церия обладают максимальной фоточувствительностью в области пороговых уровней освещения и пригодны для измерения слабых уровней люминесценции, что позволяет использовать их в качестве чувствительных элементов биолюминесцентных сенсорных систем.

Основным критерием оценки фоточувствительности созданных пленочных фоторезисторов служило изменение тока при малых уровнях облучения полупроводниковыми светодиодами в спектральном диапазоне $380\text{--}560 \text{ нм}$, в котором наблюдается биолюминесценция.

Установлено влияние технологических параметров осаждения пленки, а также типа подложки на электрофизические, фотоэлектрические и температурные характеристики фоторезисторов. Показано, что наибольшей фоточувствительностью в спектральном диапазоне $380\text{--}450 \text{ нм}$ обладают нанокристаллические пленки со структурой $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CeO}_x$, осажденные при температуре 200°C и пленки со структурой $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x$ с температурой осаждения 200°C и 300°C . Изучено влияние типа подложки на значение ТКС фоторезисторов. Минимальным ТКС в области рабочих температур обладают пленки, нанесенные на подложку из SiO_2 при температуре

200°C, — 0,36%/град.

На основе исследуемых в данной работе пленочных фоторезисторных преобразователей создан микроэлектронный биосенсор токсинов, который имеет минимальный порог чувствительности, при котором наблюдаются индикаторные тест-реакции на токсическое вещество метомил с точностью определения 0,1 мг/л.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность М. Г. Душейко и Ю. В. Ясиевичу за предоставление образцов вакуумных конденсатов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Фрайден, *Современные датчики* (Москва: Мир: 2005).
2. А. Н. Шмырева, Н. Ф. Стародуб, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, № 4: 36 (2006).
3. В. А. Алферов, О. Н. Понаморева, А. Н. Решетилов и др., *Вестник новых медицинских технологий*, 6, № 3–4: 45 (1999).
4. Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий, В. А. Глазунова, *Наука та інновації*, 1, № 3: 76 (2005).
5. P. Patsalas, S. Logothetidis, L. Sygellou, and S. Kennou, *Phys. Rev. B*, **68**: 035104 (2003).
6. *Нанотехнологии в электронике* (Ред. Ю. А. Чаплыгин) (Москва: Техносфера: 2003).
7. А. Н. Шмырева, *Электроника и связь*, № 29: 5 (2005).
8. A. N. Shmyryeva, M. G. Dushejko, and K. D. Scurtul, *Extend Abstracts of JVC-7—7th Joint Vacuum Conference of Hungary, Austrian, Croatia and Slovenia (May 26–29, 1997)*, p. 253.
9. A. N. Shmyryeva, T. V. Semikina, M. G. Dushejko, and K. D. Scurtul, *Book of Abstracts 'Sensors Springtime in Odessa' Workshop (May 29–30, 1998)*, p. 70.
10. A. N. Shmyryeva, T. V. Semikina, and K. D. Scurtul, *Book of Abstracts 'Physical, Chemical and Biological Sensors'—Fourth International Workshop 'Russian Technologies for Industrial Applications (May 29–31, 2000, St. Petersburg)*, p. 32.
11. A. V. Yushchenko, V. V. Ilchenko, A. N. Shmyryeva, and V. M. Telega, *Proceeding of the I International Conference 'Electronics and Applied Physics'* (Kiev: 2005), p. 100.
12. А. Н. Шмырева, Н. В. Максимчук, *Электроника и связь*, № 1: 5 (2007).
13. Н. Н. Кононов, Г. П. Кузьмин, А. Н. Орлов, А. А. Сурков, О. В. Тихонович, *Физика и техника полупроводников*, 39, № 7: 868 (2005).