

Биосенсорные свойства нанопроволочных транзисторов с защитным слоем диэлектрика Al_2O_3 , нанесенным методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения

© В.П. Попов⁺, М.А. Ильницкий⁺, Э.Д. Жанаев⁺, А.В. Мьяконьких^{*}, К.В. Руденко^{*}, А.В. Глухов[‡]

⁺ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

^{*} Физико-технологический институт Российской академии наук, 03028 Москва, Россия

[‡] ОАО «Новосибирский завод полупроводниковых приборов с ОКБ», 630082 Новосибирск, Россия

E-mail: popov@isp.nsc.ru

(Получена 12 августа 2015 г. Принята к печати 8 сентября 2015 г.)

Изучены свойства защитных диэлектрических слоев оксида алюминия Al_2O_3 , нанесенных на уже изготовленные кремниевые нанопроволочные транзисторные биочипы методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (PEALD) перед корпусированием, в зависимости от режимов нанесения и отжига. Покрытие естественного оксида кремния слоем Al_2O_3 нанометровой толщины незначительно уменьшает фемтомольную чувствительность биосенсоров, но обеспечивает их стабильность в биожидкостях. В деионизованной воде транзисторы с отожженным оксидом алюминия закрываются из-за захвата на поверхностные состояния отрицательного заряда величиной $< (1-10) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Подача положительного потенциала на подложку ($V_{\text{sub}} > 25 \text{ В}$) позволяет устранять отрицательный заряд и проводить многократные измерения в жидкости по крайней мере в течение полугода.

1. Введение

Электронные биохимические сенсоры на основе полупроводниковых транзисторов привлекательны прежде всего легкостью обработки информации о биохимическом взаимодействии, выраженной в надежно измеряемом токе стока, который экспоненциально зависит от потенциала виртуального затвора, состоящего из молекулярного „якоря“ и захваченной им биочастицы аналита на поверхности полупроводника [1–3]. К сожалению, формирование функционального слоя якорей на поверхности полупроводника, стабильного в атмосфере и в жидкости к адсорбции других атомов и молекул, является чрезвычайно трудной задачей из-за требования обеспечить минимальную толщину такого слоя для сохранения чувствительности сенсора [4]. Достоинством кремниевых нанопроволочных транзисторов является формирование на их поверхности в атмосфере пленки естественного оксида толщиной до 2 нм, обеспечивающей фемтомольную чувствительность к адсорбированным атомам и молекулам [5,6]. Однако такая пленка является относительно рыхлой и легко захватывает в течение суток в лабораторной атмосфере различные атомы и молекулы и даже растворяется вместе с кремнием в биожидкости [7]. Стабильность электрофизических характеристик сенсора в жидкости не превышает нескольких часов, что ведет либо к утрате сенсора, либо к необходимости проведения перед измерениями специальных химических обработок для регенерации его поверхности. С другой стороны, известно [8], что плотные пленки диэлектриков, в частности Al_2O_3 , нанесенные методом атомно-слоевого

осаждения (atomic layer deposition — ALD), имеют высокие барьерные характеристики в отношении диффузии молекул воды. В то же время предыдущие наши попытки осаждения оксида алюминия на нанопроволочные транзисторы из лазерной плазмы методом PLD (pulsed laser deposition) приводили к обрыву нанопроволочных структур на поверхности КНИ (кремний-на-изоляторе) сенсоров. Возможной причиной обрывов были упругие напряжения в диэлектрических PLD-пленках, превышавшие критические величины для разделения сращенных поверхностей изготовленных КНИ структур [9,10].

Целью настоящей работы были поиск и исследование свойств защитных диэлектрических покрытий поверхности кремниевых нанопроволочных транзисторов, обеспечивающих чувствительность, долговременную стабильность и простую регенерацию электронных биохимических сенсоров на их основе.

2. Эксперимент

В настоящей работе осаждение диэлектрика, состоящего из последовательно нанесенных мономолекулярных слоев аморфного оксида алюминия $a-Al_2O_3$, проводилось методом плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения (plasma enhanced atomic layer deposition — PEALD), где первым прекурсором, сорбирующимся на поверхность нанопроволочных структур был триметилалюминий (ТМА), а вторым — ионы из плазмы кислорода. Удаленный источник плазмы в установке FlexAl (Oxford Instruments, UK) обеспечивал в рабочей зоне реактора при давлении

$p = 15$ мТорр уровень концентрации атомарного кислорода $O^* 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при плотности положительно заряженных ионов $\sim 10^9 \text{ см}^{-3}$. Стол с образцами находился под нулевым потенциалом, что в совокупности с приведенными параметрами плазмы оказывало „мягкий“ стимулирующий эффект на гетерогенную реакцию окисления ТМА, без повреждения нанопроволочных КНИ сенсоров. Выбор этого варианта ALD также обусловлен возможностью проводить процесс при температурах на $150 - 200^\circ\text{C}$ ниже, чем при использовании паров воды в качестве второго прекурсора в реакции с ТМА при равном качестве пленок Al_2O_3 .

Эксперимент был проведен на двух сериях образцов с различной температурой стола в процессе осаждения Al_2O_3 , стол находился в тепловом контакте с некорпусированными чипами на КНИ пластине. При 100°C наносилось 12 монослоев ($1.2 \pm 0.1 \text{ нм}$), а при 200°C — 40 монослоев ($5.2 \pm 0.1 \text{ нм}$) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на открытую поверхность каналов кремниевых нанопроволочных транзисторов с естественным окислом SiO_2 , изготовленных на КНИ структурах по технологии, описанной в предыдущих работах [5,6].

В эксперименте измерялись сток-затворные характеристики транзисторов при различных условиях на поверхности нанопроволоки. При этом затвором служила подложка, на нее подавалась развертка потенциала. Измерялся ток стока транзистора при потенциале $+0.1 \text{ В}$ на стоке и 0 В на истоке. Состояние поверхности проволоки определялось составом среды (воздух/вода/раствор бычьего сывороточного альбумина) и потенциалом на платиновом электроде (в случае жидкости на поверхности проволоки). Потенциал на платиновом электроде варьировался от $+2 \text{ В}$ (при регистрации бычьего сывороточного альбумина (BSA)) до -8 В (в случае отмывки образца), однако в большинстве измерений он был нулевым.

Измерения в воде выполнялись в микрожидкостной ячейке типа „колодец“ непосредственно после прокачки деионизованной свежеприготовленной воды из установки MilliQ ($18.2 \text{ МОм} \cdot \text{см}$, $\text{pH} = 7$) со скоростью $2 - 8 \text{ мкл/с}$ с помощью насоса. Платиновый контакт был подведен в саму ячейку и находился в непосредственной близости от поверхности кристалла. В процессе измерений вода не прокачивалась (насос выключался). Во время регистрации концентрации молекул BSA промывка не проводилась. Через ячейку последовательно прокачивался раствор с возрастающими концентрациями BSA. Промывка была осуществлена после измерения с наибольшей концентрацией (10^{-8} моль/л, или 0.66 мкг/мл) молекул BSA.

После нанесения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 100°C все измеренные транзисторы оказались работоспособны, однако на вольт-амперных сток-затворных характеристиках $I_{ds}(V_{\text{sub}})$ наблюдалось смещение порогового напряжения затвора со стороны подложки до $-(200 - 180) \text{ В}$ и уменьшение крутизны подпороговых характеристик, что свидетельствует о наличии положительного заряда

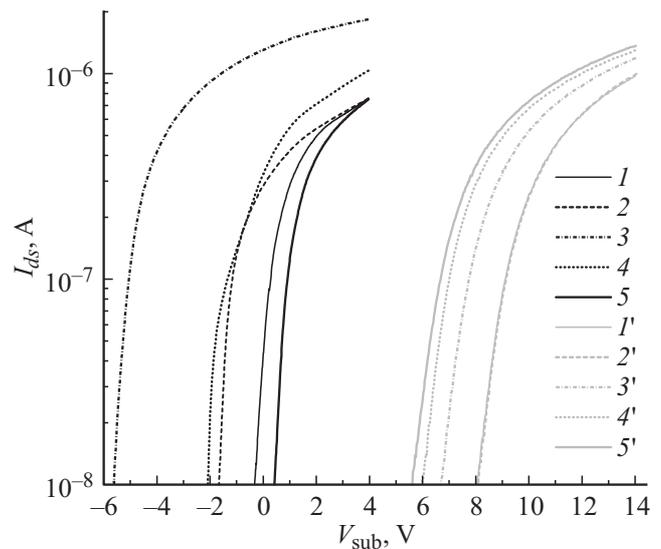


Рис. 1. Экспериментальные сток-затворные характеристики n -канальных транзисторов в режиме аккумуляции до ($1' - 5'$) и после нанесения слоя Al_2O_3 5.2 нм в ALD-процессе при 200°C и отжига в формиинг-газе при 425°C ($1 - 5$). Номера кривых соответствуют номерам $1 - 5$ транзисторов на кристалле.

в оксиде алюминия величиной до $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, а также о формировании в промежуточном слое на гетерогранице $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ состояний плотностью до $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$, вероятно, из-за низкой температуры осаждения (рис. 1).

Для достижения чувствительности к белкам на уровне 10^{-15} моль/л плотность зарядовых состояний верхнего диэлектрика и связывающего белок слоя на поверхности кремния не должна превышать величины $\sim 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$, а токи утечки должны быть $< 10 \text{ пА/см}^2$ [4]. С целью улучшения электрофизических характеристик гетерограницы кремния и диэлектрика, достижения требуемой чувствительности, избирательного захвата и регенерации функциональных нанопроволочных сенсоров на основе КНИ нанотранзисторов было проведено сравнительное исследование электрофизических и электрохимических свойств защитных диэлектриков с повышенной диэлектрической проницаемостью на основе оксида алюминия Al_2O_3 при разных температурах нанесения и последующего отжига (рис. 1). Показано, что при увеличении температуры процесса ALD до 200°C заряд и плотность поверхностных состояний снижает на порядок до $\sim 2.0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, в соответствии с данными измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) транзисторов (рис. 1).

Кроме того, как видно из рис. 1, отожженный в формиинг-газе ($4\% \text{ H}_2$ и $96\% \text{ Ar}$ при 425°C , 15 мин) оксид алюминия обеспечивает наибольшую крутизну ВАХ, наименьшую плотность встроенного заряда Q_{FB} и поверхностных состояний N_{SS} ($< 5.0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$) на гетерогранице даже в сравнении с естественным окислом кремния.

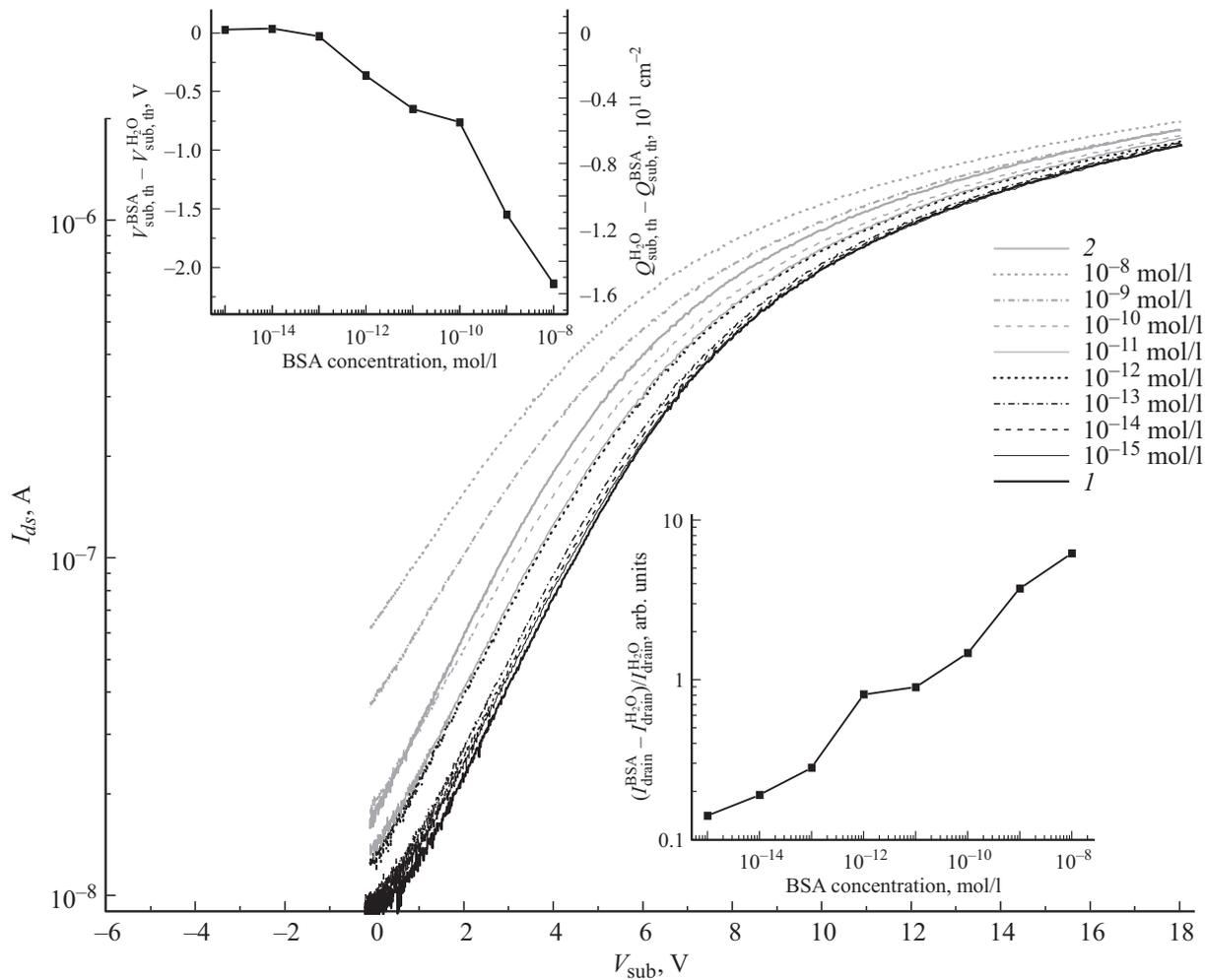


Рис. 2. Сток-затворные характеристики *n*-канальных транзисторов со слоем ALD-Al₂O₃ 5 нм в симметричном режиме с положительным потенциалом +2 В в биожидкости с разным содержанием BSA (концентрации указаны). 1 — характеристика в воде до регистрации BSA, 2 — характеристика в воде после промывки. Концентрации измерялись последовательно начиная с малых и заканчивая большими. На вставках: зависимости от концентрации BSA для относительного изменения тока стока *I*_{drain} при +2 В на подложке (внизу), разницы пороговых напряжений *V*_{sub,th} с молекулами BSA и без них, и соответствующей им разницы зарядов *Q*_{sub,th} с молекулами BSA и без них по формуле (1) (вверху); индексы BSA и HgO указывают на наличие или отсутствие BSA.

Одним из вариантов дальнейшего снижения заряда и плотности состояний в структурах с диоксидами металлов на кремнии является применение быстрых импульсных термообработок при температурах ~ 900°C [11].

3. Результаты и обсуждение

Нанесение оксида алюминия существенно увеличивает крутизну подзатворных характеристик и снижает плотность поверхностных состояний, а также величину отрицательного заряда, захваченного на поверхность естественного оксида кремния (рис. 1). Однако увеличение разброса пороговых характеристик транзисторов, особенно после отжига, свидетельствует о необходимости дополнительной подготовки поверхности нанопроволочных структур с естественным окислом перед на-

несением диэлектрика Al₂O₃ методом PEALD. На рис. 2 представлены результаты определения чувствительности к молекулам BSA для сенсоров с дополнительным слоем диэлектрика Al₂O₃, нанесенным методом ALD, позволившим сохранить близкую к фемтомольной чувствительность к тестовым белкам при положительном потенциале на электроде в жидкости.

Хотя известно, что антисимметричный режим работы двухзатворного транзистора более чувствителен к поверхностным состояниям по сравнению с симметричным [12,13], тем не менее лучшие результаты в нашем случае были получены при положительном потенциале и на подложке, и в воде. При положительном потенциале в воде и на подложке чувствительность по сдвигу порога начинается с 10⁻¹³ моль/л молекул BSA (см. вставку на рис. 2), в то же время чувствительность по изменению

подпорогового тока наблюдается и для 10^{-15} моль/л молекул BSA, но при других потенциалах подложки (см. вставку на рис. 2). Определение сдвига порогового напряжения $\Delta V_{\text{sub,th}}$ полезно для оценки чувствительности сенсоров, работающих в ключевом режиме сравнения токов транзисторов с молекулами аналита (An) на поверхности и без них в буферном растворе (Buf) как $\Delta V_{\text{sub,th}} = V_{\text{sub,th}}^{\text{An}} - V_{\text{sub,th}}^{\text{Buf}}$. Мы определяли изменение эффективного заряда на поверхности ΔQ_{eff} как

$$\Delta Q_{\text{eff}} = \frac{C_{\text{ox}}}{q} \Delta V_{\text{sub,th}}, \quad (1)$$

где q — заряд электрона, C_{ox} — емкость скрытого диэлектрика структур КНИ, $\Delta V_{\text{sub,th}}$ — сдвиг порогового напряжения транзистора, определяемого из затворных характеристик сенсора $I_{ds}(V_{\text{sub}})$ как $V_{\text{sub,th}} = \max[d^2 I_{ds} / dV_{\text{sub}}^2]$.

Причиной обнаруженной зависимости величины заряда от потенциала в жидкости могут быть особенности структуры защитного диэлектрика Al_2O_3 . Оксид алюминия обладает более полярными связями, чем диоксид кремния, а значит, и большей чувствительностью к заряду адсорбируемых частиц. Известно, что механизм адсорбции молекул BSA на поверхность оксида алюминия зависит также от его структурной модификации [14]. Так, взаимодействие с молекулой BSA происходит для высокотемпературной и наиболее стабильной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по электростатическому механизму, тогда как для фазы $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ адсорбция идет по межмолекулярному механизму, как и для гидроапатита (НРА). Пленки Al_2O_3 , полученные ALD, изначально аморфны, но отжиг при 425°C может приводить к образованию зародышей фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, подобной по своим свойствам фазе $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [15,16]. В наших экспериментах при отжиге слоя аморфного оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ толщиной 5.2 нм также могли формироваться зародыши метастабильных фаз нанометровых размеров, однако этот вопрос требует дополнительного исследования.

Согласно литературным данным и проведенным вольт-фарадным измерениям, нанесение методом ALD high- k -диэлектриков во всех случаях уменьшает напряжение плоских зон, что свидетельствует о снижении отрицательного заряда, присутствующего на поверхности естественного окисла кремния SiO_2 после длительного хранения. При этом, согласно данным вольт-фарадных и спектроскопических измерений, дополнительный отжиг $\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ при 425°C в формирующем газе (Ar 96% и H_2 4%) в течение 15 мин практически не изменял свойство диэлектрика, за исключением дополнительного снижения отрицательного заряда. Для отожженного $\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ было получено также существенное снижение плотности поверхностных состояний, до $N_{\text{SS}} = (1-2) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Измеренные с помощью вольт-фарадных характеристик и спектральной эллипсометрии значения диэлектрической проницаемости ϵ практически на всех пленках были меньше справочных,

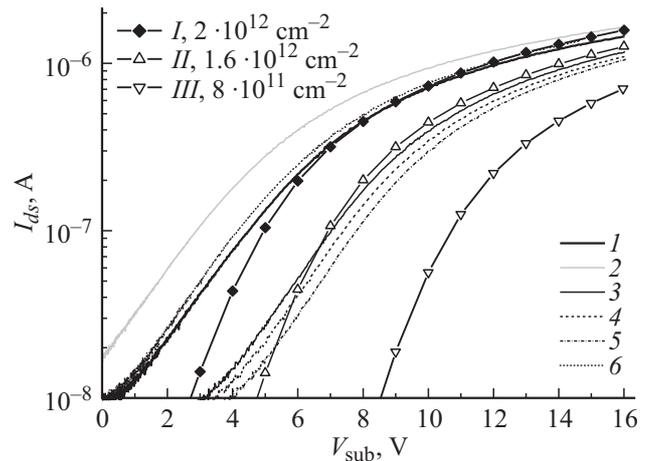


Рис. 3. Сток-затворные характеристики n -канальных транзисторов со слоем $\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ 5.2 нм после измерений в биожидкости с BSA и очистки в потоке деионизованной воды при потенциале -8 В на электроде в воде: 1 — измерение в воде перед регистрацией BSA, 2 — измерение сразу после регистрации BSA и чистки в проточной воде, 3, 4, 5 — три последовательных измерения после чистки в проточной воде при -8 В на контакте к воде, 6 — измерение после 1000 мин пребывания в стоячей воде. Для сравнения приведены расчетные характеристики I, II, III.

что, по-видимому, связано с уменьшенной плотностью ($\sim 90-95\%$) тонких ALD-пленок.

Дополнительно было проведено исследование влияния регенерации поверхности сенсорного элемента с неотожженным аморфным диэлектриком $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на его параметры и, в частности, на возможность очистки поверхности сенсора изменением полярности потенциала в биожидкости. Было показано, что анализируемые тестовые молекулы BSA (рис. 3), а также адсорбированные после трехдневного пребывания в непроточной воде частицы (рис. 4) удаляются в потоке деионизованной воды при потенциале -8 В на электроде в жидкости в течение 10 мин, о чем свидетельствует возврат порога транзистора к исходному значению ~ 4 В за время $< 10^3$ мин, которое затем практически не изменяется за $4 \cdot 10^3$ мин (рис. 3, 4). Величина заряда изменяется от $0.5 \cdot 10^{12}$ до $2.0 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ согласно результатам численных расчетов в пакете TCAD Synopsys (рис. 3, 4) и по формуле (1). Наклон экспериментальных кривых меньше из-за измерительного сопротивления (рис. 5). Более того, расчет по формуле (2) также дает величину захваченного в воде заряда $\Delta Q = -1.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что соответствует предполагаемому депротонированию.

Эксперименты свидетельствуют, что после очистки от молекул BSA пороговое напряжение почти не меняется в течение $4 \cdot 10^3$ мин, а потом после повторной подачи отрицательного потенциала на электрод в воде медленно возвращается к исходному значению за время $t > 10^2$ мин (рис. 4), а согласно данным рис. 3 — за время $t < 10^3$ мин. Непосредственно после иммобили-

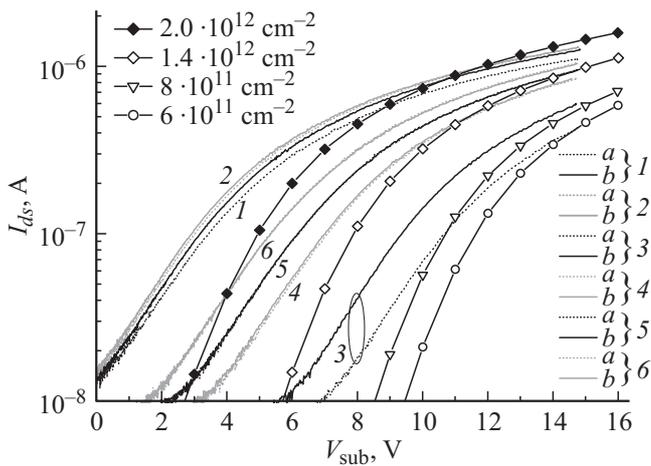


Рис. 4. Сток-затворные характеристики *n*-канальных транзисторов со слоем ALD- Al_2O_3 5.2 нм: 1 — после 3-дневного хранения в воде, 2 — через 10 мин очистки в потоке деионизованной воды, 3 — еще через 10 мин очистки в потоке воды при потенциале -8 В на электроде в воде, 4 — еще через 30 мин хранения в стоячей воде, 5 — еще через 30 мин хранения в стоячей воде, 6 — еще через 60 мин хранения в стоячей воде. Все экспериментальные кривые измерялись два раза подряд: сначала кривая *a*, сразу за ней кривая *b*, промежуток времени между измерениями несколько минут. Для сравнения приведены расчетные характеристики.

защиты тестовых молекул BSA ($\sim 10^{-8}$ моль/л) пороговое напряжение уменьшается на ~ 3 В (рис. 2), но затем эти молекулы удаляются в потоке деионизованной воды при потенциале -8 В на электроде в жидкости. На транзисторе с $\alpha-Al_2O_3$ удается сдвигать характеристику в течение 10 мин вправо при подаче отрицательного напряжения в жидкость, в то время как молекулы BSA сдвигают ее влево из-за эффективного положительного заряда. Результаты аналогичного эксперимента с естественным окислом кремния показали, что после специальной химической очистки поверхности сенсора и отмывки в деионизованной воде в процессе хранения на воздухе в течение 30 мин наблюдается рост величины отрицательного заряда до $(2-4) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, а затем его медленная релаксация за время $\sim 10^4$ мин [14]. Естественный окисел стабилен на воздухе, хотя плотность поверхностных состояний при этом увеличивается от $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ до $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ за $\sim 10^3$ мин. Однако он быстро деградирует в воде или в биожидкости за время $< 10^3$ мин [7]. Полученные нами данные свидетельствуют в пользу преимущественно электростатического характера взаимодействия молекул BSA с неотожженным диэлектриком $\alpha-Al_2O_3$, нанесенным PEALD, в отличие от межсионного для фазы $\delta-Al_2O_3$ [15].

Изучался также полевой и временной дрейф электрофизических характеристик транзисторов с диэлектриком Al_2O_3 , отожженным в форминг-газе. Гистерезис сток-истоковых характеристик таких транзисторов на воздухе не превышал 1 В при развертках от -8 до $+8$ В (рис. 4).

На рис. 5 показаны также расчетные и экспериментальные ВАХ транзистора # 2, измеренные с интервалом 2 месяца на двух ограничивающих сопротивлениях с разными пределами измерений по току: 10^{-9} и 10^{-16} А. Из сравнения расчетных и экспериментальных ВАХ, видно, что изменение величин пороговых напряжений составляет также не более 0.4 В, что соответствует изменению заряда на поверхности $< 1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Значительные изменения характеристик транзисторов наблюдались, как в процессе измерений в воде с увеличенным смещением $V_{sub,max}$ до 24, 50 и 80 В, так и при последующем длительном хранении на воздухе, приводившем к запираню до 70% транзисторов. Запирание всех транзисторов в воде происходит из-за изменения поверхностного потенциала, определяемого выражением, привязанным к раствору с pH_{PZC} , при котором на поверхности диэлектрика заряд отсутствует [16]:

$$\psi_0 = -2.303 \left(\frac{RT}{\Delta z F} \right) (pH - pH_{PZC}), \quad (2)$$

где $pH = 7$ и $pH_{PZC} = 8$ для сапфира ($\alpha-Al_2O_3$), Δz — изменение заряда поверхностных групп ($+1$ или -1) при протонировании/депротонировании, $F = qN_A$ — число Фарадея. Тогда изменение потенциала равно $\psi_0 = \pm 59$ мВ, что совпадает с недавними экспериментальными данными [17]. Поскольку в нашем случае транзистор закрывается, изменение было равно $\Delta z = -1$. Оно было обратимым, если потенциал на подложке увеличивался до $V_{sub,max} > +24$ В. Зависимость $V_{sub,th}(V_{sub,max})$ в воде была неоднозначной, но после

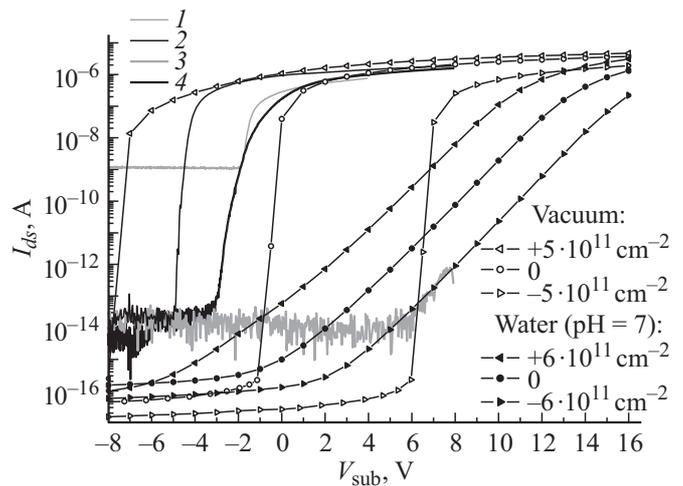


Рис. 5. ВАХ для транзистора # 2 со слоем отожженного ALD- Al_2O_3 5.2 нм: 1, 2 — первое измерение и спустя 2 месяца хранения на воздухе соответственно; 3 — характеристика через полгода экспериментов, измерение в диапазоне от $+8$ до -8 В, 4 — измерение с разверткой от $+8$ до -8 В после нескольких минут содержания кристалла при $+80$ В на подложке. Измерения проводились на воздухе. Для сравнения приведены расчетные характеристики для контакта поверхности проволоки с водой и вакуумом.

откачки воды восстановление характеристик происходит за время $\sim 10^3$ мин, причем увеличение потенциала подложки до $V_{\text{sub,max}} = 80$ В уменьшает время восстановления до 10^2 мин. Однако при таком потенциале в воде половина транзисторов выходит из строя через 10^5 мин, а оставшиеся работоспособными показывают в 3–4 раза бóльшую плотность состояний. Еще через 10^5 мин остаются работоспособными $\sim 25\%$ транзисторов.

Вольт-амперная характеристика транзистора #2 после полугодичных измерений в воде и хранения ($2.6 \cdot 10^5$ мин) в лабораторной атмосфере представлено на рис. 5 для сравнения с расчетными характеристиками в воде и на воздухе. Вначале транзистор закрыт практически во всем диапазоне измерений от -8 до $+8$ В из-за адсорбированного на поверхности диэлектрика отрицательного заряда $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. После подачи на воздухе большого положительного потенциала на подложку ($+80$ В) отрицательный заряд в диэлектрике переходил в положительный до $8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и затем медленно (~ 30 мин) восстанавливался до исходной величины $\sim 6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Как следует из сравнения экспериментальных и расчетных характеристик в вакууме, крутизна подпорогового наклона для экспериментальных транзисторов с защитным ALD-диэлектриком Al_2O_3 не меньше, чем для расчетных (рис. 5).

После длительного хранения в атмосфере на поверхности чувствительной области транзисторов формируется адсорбированный слой с отрицательным зарядом на амфотерных поверхностных состояниях, который уменьшается после подачи большого положительного смещения на подложку $V_{\text{sub,max}} = 80$ В. Причина устранения отрицательного заряда может быть из-за зарядовой связи в полностью обедняемых двухзатворных транзисторах та же, что и при подаче отрицательного потенциала -8 В на электрод в воде [12]. Она связана с диссоциацией молекул воды в электрическом поле в водяной пленке, присутствующей в атмосфере на поверхности транзистора, с последующей нейтрализацией отрицательного заряда вследствие образования в диэлектрике включений фаз γ - и δ - Al_2O_3 , обладающих каталитической активностью, после отжига [15,18,19].

4. Заключение

В работе показано, что технология PEALD позволяет создавать диэлектрические слои оксида алюминия на уже изготовленных кремниевых нанопроволочных транзисторных структурах перед корпусированием. С ростом температуры PEALD-процесса нанесения слоя Al_2O_3 до 200°C уменьшается плотность состояний на гетерогранице и снижается величина встроенного заряда. Число дефектных нанотранзисторов при этом не увеличивается.

Покрытие естественного оксида кремния защитным слоем оксида алюминия нанометровой толщины позволяет формировать нанопроволочные транзисторные

биосенсоры, потенциально более чувствительные за счет крутизны подпороговых характеристик, чем сенсоры с защитным слоем той же толщины, но из оксида кремния, и даже чем сенсоры без защитного слоя, но с гораздо большей плотностью состояний на поверхности. Кроме того, защитный слой из оксида алюминия обещает бóльшую устойчивость биосенсоров к биожидкостям и более стабильные электрофизические характеристики. Покрытие естественного оксида кремния оксидом алюминия нанометровой толщины незначительно уменьшает фемтомольную чувствительность нанопроволочных транзисторных биосенсоров, но обеспечивает их стабильность в биожидкостях. Дополнительно покрытие из диоксида алюминия позволяет, по крайней мере для белков типа BSA без их захвата маркерами, проводить регенерацию и отмывку сенсорного элемента простым изменением полярности на электроде в биожидкости.

Дополнительный отжиг PEALD- Al_2O_3 в форминг-газе при 425°C обеспечивает наибольшую крутизну и наименьшую плотность встроенного заряда Q_{FB} и поверхностных состояний $N_{\text{SS}} (< 5.0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1})$ на гетерогранице с кремнием даже в сравнении с транзисторами только с естественным окислом кремния, но увеличивает разброс их пороговых напряжений.

В деионизованной воде транзисторы с отожженным оксидом алюминия закрываются из-за захвата на поверхностные состояния отрицательного заряда величиной $< (1-6) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, вызывающего смещение порогового напряжения $V_{\text{sub,th}} > +30$ В. Подача положительного потенциала на подложку ($V_{\text{sub}} > +24$ В) позволяет устранять этот заряд и проводить многократные измерения в жидкости по крайней мере в течение полугодичного.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИФП СО РАН Д.А. Насимову, Б.И. Фомину и О.В. Наумовой за изготовление нанопроволочных транзисторов на КНИ структурах, А.В. Антонову, С.С. Шаймееву и Е.В. Спесивцеву за помощь в тестовых измерениях на слоях PEALD- Al_2O_3 , Президиуму РАН за поддержку работы по проектам ФИМТ и ОФН № 24.22.

Список литературы

- [1] J. Hahn, C.M. Lieber. *Nano Lett.*, **4** (1), 51 (2004).
- [2] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, C.M. Lieber. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 14017 (2004).
- [3] N. Elfström, R. Juhasz, I. Sychugov, T. Engfeldt, A. Eriksson, A.E. Karlström, J. Linnros. *Nano Lett.*, **7** (9), 2608 (2007).
- [4] Yu.D. Ivanov, T.O. Pleshakova, A.F. Kozlov, K.A. Malsagova, N.V. Krohin, V.V. Shumyantseva, I.D. Shumov, V.P. Popov, O.V. Naumova, B.I. Fomin, D.A. Nasimov, A.L. Aseev, A.I. Archakov. *Lab on a Chip*, **12**, 5104 (2012).
- [5] О.В. Наумова, Б.И. Фомин, Л.Н. Сафронов, Д.А. Насимов, М.А. Ильницкий, Н.В. Дудченко, С.Ф. Девятова, Э.Д. Жанаев, В.П. Попов, А.В. Латышев, А.Л. Асеев. *Автоматрия*, **45** (4), 6 (2009).

- [6] O.V. Naumova, B.I. Fomin, D.A. Nasimov, N.V. Dudchenko, S.F. Devyatova, E.D. Zhanaev, V.P. Popov, A.V. Latyshev, A.L. Aseev, Yu.D. Ivanov, A.I. Archakov. *Semicond. Sci. Technol.*, **25**, 055 004 (2010).
- [7] W. Zhou, X. Dai, T.-M. Fu, C. Xie, J. Liu, C.M. Lieber. *Nano Lett.*, **14**, 1614 (2014).
- [8] E. Langereis, M. Creatore, S.B.S. Heil, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 081 915 (2006).
- [9] V.P. Popov, A.K. Gutakovskii, L.N. Safronov, I.E. Tyschenko, S.K. Zhuravlev, A.B. Talochkin, I.V. Antonova, O.V. Naumova, V.I. Obodikov, A. Misiuk, J. Bak-Misiuk, J. Domagala, A. Romano-Rodrigues, A. Bachrouri. In: *Progress in SOI Structures and Devices, Operating at Extreme Conditions*, ed. by F. Balestra, A. Nazarov, V.S. Lysenko. NATO Sci. Ser. II: Mathematics, Physics and Chemistry (Kluwer Academic Publ., 2002) v. 58. p. 269.
- [10] M. Ratzke, M. Kappa, D. Wolfram, S. Kouteva-Arguirova, J. Reif. *Appl. Surf. Sci.*, **247**, 128 (2005).
- [11] H.C. Cheng, C.Y. Wu, P.Y. Hsu, C.L. Wang, T.C. Liao, Y.L. Wu. *IEEE Electron. Dev. Lett.*, **33** (9), 1312 (2011).
- [12] В.П. Попов, М.А. Ильницкий, О.В. Наумова, А.Н. Назаров. *ФТП*, **48** (10), 1348 (2014).
- [13] F. Gasparyan, I. Zadorozhnyi, S. Vitusevich. *J. Appl. Phys.*, **117**, 174 506 (2015).
- [14] N.F. Malyarenko, O.V. Naumova, B.I. Fomin, E.D. Zhanaev, V.P. Popov. *Proc. 15th Int. Conf. and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM'2014)* (Erlagol, 2014).
- [15] T. Miyazaki, T. Inoue, Y. Shirosaki, M. Kawashita, T. Matsubara, H. Kanetaka. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **25**, 453 (2014).
- [16] M. Szekeres, E. Tombacz. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **414**, 302 (2012).
- [17] Jo. Lützenkirchen, A. Abdelmonem, R. Weerasooriya, F. Heberling, V. Metz, R. Marsac. *Geochem. Trans.*, **15**:9 (2014).
- [18] J. Lee, H. Jeona, D.G. Oh, J. Szanyi, J.H. Kwak. *Appl. Catalysis A*, **500**, 58 (2015).
- [19] A.K. Nanda Kumar, S. Prasanna, B. Subramanian, S. Jayakumar, G. Mohan Rao. *J. Appl. Phys.*, **117**, 125 307 (2015).

Редактор Л.В. Шаронова

Biosensor properties of SOI nanowire transistors with PEALD Al₂O₃ dielectric protective layer

V.P. Popov⁺, M.A. Il'nitskii⁺, E.D. Zhanaev⁺,
A.V. Myakon'kich^{*}, K.V. Rudenko^{*}, A.V. Glukhov[‡]

⁺ Rhzanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

^{*} Institute of Physics and Technology,
03028 Moscow, Russia

[‡] Public Corporation „Novosibirsk Semiconductor
Device Factory with Development Department“,
630082 Novosibirsk, Russia

Abstract We studied the properties of silicon nanowire biosensors with protective Al₂O₃ nanolayers, that were placed on the biochip surface before packaging by plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) technique in dependence on the regimes of deposition and annealing. The coverage of natural silicon oxide by nanometer thick Al₂O₃ layers decreases only slightly the femtomole sensitivity of the sensors, but essentially increases their stability and lifetime in bioliquids. Transistors with annealed Al₂O₃ layer are closed in deionized (DI) water due to negative charge trapping on surface states with the density below — 10¹¹–10¹² cm⁻². Temporal positive biasing on the silicon substrate with V_{sub} > 25 V allows to eliminate this charge and to provide the multiple measurements in liquids at least during a half of year.