

# НАУКОВА СПАДЩИНА

# SCIENTIFIC HERITAGE

## З НАУКОВОЇ СПАДЩИНИ – ЯК ПОЧИНАЛАСЯ СЕНСОРИКА

Від редакції

Визначний український фізик, доктор фізико-математичних наук, професор, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, засновник і перший президент Академії наук вищої школи України Віталій Іларіонович Стріха (1931 – 1999) ввійшов в історію науки про напівпровідники як творець сучасної теорії контакту метал-напівпровідник з урахуванням проміжного зазору, яка мала революційне значення для напівпровідникової НВЧ-електроніки в 1960-ті. Водночас учений був і одним із піонерів української фотовольтаїки: створені в його лабораторії фотоперетворювачі на основі дешевого аморфного кремнію мали в 1990-ті рекордні характеристики.

Нарешті, проф. В.І. Стріха став наприкінці 1980-х фундатором української біосенсоріки, покликаної сполучити переваги напівпровідникових пристроїв із чутливістю біомолекул. Саме він (разом із А.А.Шульгою) був автором першого україномовного огляду з проблем біосенсорів (надрукований у «Віснику АН УРСР», №2, 1988). А впродовж останніх років життя учений (спільно з колегами з КНУ імені Тараса Шевченка, науковцями Інституту молекулярної біології і генетики НАН та дослідниками з ліонської «Еколь сентраль») виконав великий цикл робіт, які, в кінцевому підсумку, стали підставою для присудження Золотої медалі імені Володимира Вернадського НАН України 2016 р. (щоправда, імені самого ініціатора цього напрямку досліджень згадано при цьому не було).

Проф. В.І. Стріха був водночас невтомним популяризатором науки. Наприкінці життя (1997р.) він написав велику оглядову статтю

про напівпровідникові сенсори, орієнтовану на широке коло студентів, науковців, дослідників та інженерів. Але через передчасну смерть ученого цю статтю не було тоді надруковано. А тим часом вона досі не втратила свого пізнавального значення, і редакція журналу пропонує її читачам у рік 90-річчя від дня народження проф. В.І. Стріхи.

Зазначимо лише, що з часу її написання (1997р.), природно, відбувався потужний розвиток сенсоріки в цілому. Коли писалася ця стаття, напівпровідникова сенсоріка домінувала над іншими принципами побудови сенсорів, переважаючи їх як за основними метрологічними, так і за масогабаритними характеристиками.

Відтоді з'явилися сенсори на основі п'єзоелектричних, акустоелектронних, оптоелектронних, фотолюмінесцентних, електрохемолюмінесцентних та інших фізико-хімічних принципів. Відбулися інтеграційні процеси різних технологій виготовлення сенсорів, зокрема, технології Ленгмюра-Блоджетт (Л-Б) і технології пристроїв на поверхневих акустичних хвилях, що принципово змінило одночасно досягнення надвисокої вибіркової аналітичності за рахунок рецепторних властивостей Л-Б плівок і спрощеного поєднання сенсора з мікропроцесорною технікою за рахунок властивостей акустоелектронної частини сенсора. Тим самим вдалося здійснити інтелектуалізацію сенсора.

Останнє в часи написання статті не розглядалося як один із напрямів і задач створення інтелектуальних сенсорів.

© В. І. Стріха, 2021

Ну і, звичайно, слід сказати про прискорений за останні роки розвиток наносенсоріки, особливо з одержанням графену, дослідженням квантових явищ в одно- і двомірних середовищах і появою технологій формування відповідних плівкових структур.

Все ж, на нашу думку, стаття проф. Стріхи В. І., 90-річчя від дня народження якого сповнюється 30 травня 2021 р. має бути цікавою і важливою для фахівців і науковців, що працюють у даній науковій галузі, оскільки дає можливість оглянути і оцінити сенсоріку в ретро- і перспективі.

DOI:10.18524/1815-7459.2021.2.235212

## НАПІВПРОВІДНИКОВІ СЕНСОРИ – ПЕРСПЕКТИВНИЙ НАПРЯМ НАПІВПРОВІДНИКОВОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

*В. І. Стріха*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

### Вступ

Всім відомі величезні успіхи напівпровідникової електроніки, які привели до створення інтегральних схем з високим ступенем інтеграції. В свою чергу інтегральна техніка визначила розвиток обчислювальної техніки, техніки зв'язку та контролю за виробничими процесами, побутової техніки високого класу, створення високоточної зброї тощо. Саме це і визначило основні науково-технічні досягнення сучасної цивілізації.

В останні 10-15 років велика увага дослідників у галузі напівпровідників та напівпровідникової електроніки була повернута до створення різного роду напівпровідникових сенсорів, які активно використовуються разом з мікросхемами і визначають новий перспективний напрям напівпровідникової електроніки - напівпровідникову сенсоріку.

Чим же викликаний активний розвиток напівпровідникової сенсоріки? Справа в тому, що розвиток цивілізації вимагає все більшого контролю за хімічним складом навколишнього середовища, контролю великого числа виробничих операцій, контролю великого числа медичних показників тощо. Якщо допустити, що кожна людина має право щоденно знати лише 10 параметрів, що важливі для її життя, то загальна кількість вимірювань кожного

дня досягне  $5 \times 10^{10}$ . Це - величезна кількість вимірювань, яку не можна реалізувати існуючими методами. Тому потрібний принципово новий підхід. І цей підхід можливий у рамках застосування напівпровідників, які чутливі до різноманітних зовнішніх дій, та використання розробленої в інтегральній техніці технології, яка вже сьогодні дозволяє в одному технологічному процесі отримувати до  $10^7$  окремих елементів.

### Визначення та класифікація напівпровідникових сенсорів

Загалом поняття «сенсор» можна визначити як первинний елемент вимірювальної системи, який перетворює вимірюваний сигнал однієї природи в сигнал іншої природи.

Всі вимірювані сигнали залежно від їх природи можна розділити на три великі групи: фізичні, хімічні та біологічні. Виходячи з цього, всі сенсорні також поділяються на три групи:

- 1) фізичні сенсорні,
- 2) хімічні сенсорні,
- 3) біологічні сенсорні або біосенсорні.

В свою чергу фізичні сенсорні в залежності від характеру фізичного сигналу можуть бути поділені на подальші групи:

- 1) Механічні,
- 2) Термічні,

- 3) Електричні,
- 4) Магнітні,
- 5) Радіаційні.

Як видно з цього розподілу, механічні сенсори чутливі до швидкості, прискорення, розмірів тощо. Термічні сенсори чутливі до температури, потоків тепла тощо. За допомогою електричних сенсорів можна фіксувати струм, напругу, заряд та інші електричні параметри, а за допомогою магнітних сенсорів - магнітне поле, магнітний момент та інші магнітні характеристики. Радіаційні сенсори вимірюють інтенсивність випромінювання різної природи, його фазу тощо. Хімічні сенсори розділяються на газові та рідинні і можуть реєструвати склад, концентрацію та інші характеристики хімічних сполук.

Біосенсори реєструють склад та концентрацію біологічно активних речовин.

### Принципи застосування напівпровідників у сенсорах

Як відомо, напівпровідники є надзвичайно чутливими до зміни зовнішніх умов. Їх властивості змінюються зі зміною температури, під дією електричного та магнітного полів, під дією зовнішнього опромінювання і багатьох інших факторів.

Чим же обумовлені такі зміни? В самому напівпровіднику ці зміни, в першу чергу, визначаються енергетичними переходами між валентною зоною та зоною провідності, а також між домішковими рівнями та дозволеними зонами. При цьому змінюється провідність напівпровідника. Крім того, зміна властивостей напівпровідника відбувається також при просторовому переміщенні зарядів. Такий ефект, наприклад, спостерігається при одночасному впливі електричного та магнітного полів, коли носії заряду накопичуються на поверхнях, перпендикулярних електричному та магнітному полям (ефект Холла).

У випадку напівпровідникових приладів дія зовнішніх полів може бути складнішою, але і в цьому випадку важливими складовими процесів, що відбуваються, є енергетичні та просторові переходи носіїв заряду. Наприклад, в р-п переході важливими є просторові

переходи від n- до р-області, а в біполярному транзисторі важливими є просторові переходи інжектованих носіїв від емітера до колектора, що при різних опорах кола емітера і колектора і спричиняє ефект підсилення сигналу. Якщо на біполярний транзистор діє також освітлення, то ми маємо одночасно енергетичні та просторові переходи.

Чутливість напівпровідників до хімічного чи біологічного сигналу головним чином визначається зміною вигину енергетичних зон коло поверхні напівпровідника. Це може обумовлюватися зміною поверхневих зарядів в результаті адсорбції і приводить до зміни провідності напівпровідника, зміни випростуючих властивостей контакту метал-напівпровідник тощо.

### Основні параметри сенсорів

Напівпровідникові сенсори характеризуються передавальними характеристиками, а також довгочасовою стабільністю та надійністю їх роботи. Серед передавальних характеристик найбільш важливими є точність вимірювань:

$$E(\%) = 100 \frac{X_m - X_1}{X_1},$$

де  $X_1$  - точне значення невідомої величини, а  $X_m$  - значення, що вимірюється, а також чутливість

$$S = \frac{\Delta Y}{\Delta X},$$

де  $Y$  та  $X$  вихідний та вхідний сигнали.

Крім того, важливими передавальними характеристиками є нелінійність, повторюваність та інші.

Важливу роль відіграють також стабільність та відсутність дрейфу характеристик при зміні температури і з перебігом часу.

Особливе значення має надійність сенсорів. Як відомо, надійність визначається відмовами, які поділяються на катастрофічні, коли сенсори виходять з ладу, короткочасові, після яких параметри відновлюються до попередніх значень, та довгочасові зміни, після яких настає відмова.

Всі ці параметри та характеристики треба враховувати при розгляді роботи напівпровідникових сенсорів.

## Основи технології напівпровідникових сенсорів

Більшість напівпровідникових сенсорів виготовляється з використанням технології виготовлення інтегральних схем. Як відомо, основні етапи виготовлення інтегральних схем такі: вирощування епітаксialьних шарів, окислення, легування, травлення, створення полікремнієвих чи діелектричних шарів, нанесення металічних шарів. Формування планарної структури вимагає також застосування літографії.

Вирощування епітаксialьних шарів звичайно проводиться методом газової чи рідинної епітаксії. Окислення проводиться при високих температурах і може бути сухим чи вологим. В результаті спостерігається різна швидкість окислення та отримують окисли з різними властивостями.

При легуванні напівпровідників може застосовуватися дифузія домішок чи іонна імплантація. При дифузії ми маємо зменшення концентрації домішок від поверхні вглиб напівпровідника. При іонному легуванні концентрація домішок має максимум під поверхнею напівпровідника.

При літографії застосовуються фоторезисти, які можуть бути позитивними (розчиняється область, що освітлюється) та негативними (розчиняється затемнена область).

Процес травлення, який забезпечує необхідні властивості поверхні, зазвичай складається з трьох етапів: доставка реактивів до поверхні, реакція, видалення продуктів реакції. Травлення буває рідинним та сухим. В свою чергу, сухе травлення може бути фізичним (розпилення) та хімічним (травлення в реактивній плазмі).

Металізація необхідна для створення омичних та випростуючих контактів. Найбільш поширені такі методи металізації: вакуумне напилювання, катодне розпилення та хімічне нанесення в розчинах.

Але крім стандартних операцій, які застосовуються в мікроелектроніці, для створення сенсорів розроблений ряд особливих технологічних прийомів. Це, перш за все, технологія формування трьохмірних сенсорів. Вона базується на тому, що кремній в деяких травниках травиться з різною швидкістю в різних криста-

лографічних напрямках. Так, наприклад, при травленні кремнію в КОН швидкість травлення в напрямку (100) відрізняється від швидкості травлення в напрямку (111) в 400 разів. Це дозволяє отримувати трьохмірні кремнієві структури для механічних сенсорів різного призначення.

Розроблені також технології з'єднання діелектричних та напівпровідникових шарів для створення спеціальних сенсорів. Особливу проблему являє капсулювання сенсорів різного призначення. І тут розроблені оригінальні технологічні рішення, які забезпечують вирішення цієї проблеми.

## Механічні сенсори

Механічні сенсори є приладами, які використовують для вимірювань механічних дій. Сюди відносять сенсори для визначення положення, швидкості, прискорення, сили, тиску, маси, густини, в'язкості та багатьох інших фізичних величин. Для більшості цих сенсорів використовується технологія спеціального травлення, що дозволяє отримувати трьохвимірні структури. Великою проблемою при створенні таких сенсорів є проблема створення комбінованих структур. Для цього, як уже відзначалося раніше, розвинуті спеціальні технології, наприклад, технологія з'єднання кремнію зі склом чи кремнію з кремнієм.

У багатьох механічних сенсорах використовується п'єзоопір, що базований на зміні енергетичної структури кремнію при дії на нього механічної сили. В результаті цієї зміни відбувається зміна електричного опору кремнію.

Крім того, в механічних сенсорах широко використовується також зміна ємності під дією механічних сил у спеціальній структурі сенсора.

Важливою проблемою для механічних сенсорів є також проблема вимірювання швидкості рідинних потоків. Такі потоки можна, наприклад, виміряти за допомогою контролю охолодження гарячої області напівпровідника потоком, що проходить повз цю область.

Мікромеханічні сенсори можуть застосовуватися в промисловості, автоматичі, медичному обладнанні та домашньому господарстві.

## Термосенсори

Термосенсори застосовуються для вимірювань температури, потоків тепла, потужності тощо. В цих сенсорах використовується зміна провідності напівпровідника за рахунок переходів носіїв між дозволеними зонами напівпровідника та між домішковими рівнями і дозволеними зонами, а також зміна з температурою характеристик напівпровідникових приладів. Звичайно використовують експоненціальну залежність опору чи параметрів приладу від температури:

$$R \sim e^{\frac{E}{kT}},$$

де  $E$  може бути шириною забороненої зони, енергетичним положенням домішкового рівня, висотою потенційного бар'єру тощо.

Крім того, в напівпровідникових сенсорах може використовуватися такий ефект, як термо-ЕРС. Як відомо, сигнал термо-ЕРС

$$\Delta V = \alpha \Delta T,$$

де  $\alpha$  - коефіцієнт термоерс, а  $\Delta T$  - різниця температур між гарячим та холодним контактами.

Для підсилення вихідного сигналу звичайно використовують сигнал від багатьох термопар, які включені послідовно. В цьому випадку загальний сигнал  $V = \Sigma \Delta V$ , де  $\Delta V$  - сигнал від кожної окремої термопари. Слід особливо відзначити, що термосенсори є також базовим елементом для створення сенсорів іншого типу, наприклад, механічних сенсорів для вимірювання потоків, радіаційних сенсорів та хімічних або біологічних сенсорів.

## Електричні сенсори

Електричні напівпровідникові сенсори перетворюють електричний сигнал однієї форми в іншу, або електричний сигнал в сигнал іншої природи.

Прикладом сенсорів першої групи є перетворення змінного сигналу в постійний за допомогою нелінійного напівпровідникового елементу або застосування транзистора для підсилення електричного сигналу.

Прикладом сенсорів другого типу є п'єзосенсори чи ємнісні сенсори. В

п'єзосенсорах, як відомо, під дією електричних полів змінюються розміри п'єзокристалу, а в ємнісних сенсорах під дією постійної напруги може змінюватись ємність мікроконденсатора, яку можна вимірювати при прикладанні змінної напруги.

На сьогоднішній день створена величезна кількість різних напівпровідникових електричних сенсорів для вимірювань струму, напруги, напруженості поля та інших електричних величин.

## Магнітні сенсори

Магнітні сенсори, як правило, перетворюють дію магнітного поля в електричний сигнал.

Найширше в магнітних сенсорах використовують гальваномагнітні ефекти в напівпровідниках. Це, перш за все, ефект Холла. Як відомо, цей ефект виявляється, коли через напівпровідник проходить електричний струм, а сам напівпровідник вміщений в магнітне поле, напрям якого перпендикулярний до електричного поля. Тоді, завдяки дії сили Лоренца, на гранях напівпровідника, перпендикулярних як до електричного, так і магнітного поля, виникає електрорушійна сила, яка і називається ЕРС Холла.

Другим гальваномагнітним ефектом, який використовується в магнітних сенсорах, є магнітоопір. Він обумовлений зміною довжини вільного пробігу носіїв заряду в перпендикулярному магнітному полі.

Як магнітні сенсори можуть також використовуватись напівпровідникові структури, наприклад, МДН транзистор, в якому відбувається зміна довжини вільного пробігу носіїв у магнітному полі. Існуючі магнітні сенсори на основі напівпровідників та напівпровідникових структур можуть перебивати шість порядків величин магнітного поля, починаючи з  $10^{-5}$  Т до 10 Т.

## Радіаційні сенсори

Радіаційні сенсори трансформують вхідний сигнал в електричний сигнал. Вхідним сигналом у випадку радіаційних сенсорів може бути

електромагнітне випромінювання (НВЧ хвилі, світло), або потоки частинок (електрони, протони тощо). Ці сенсори мають забезпечувати детектування в надзвичайно широкому спектрі енергій від  $10^9$  eV (космічні промені) до  $10^{-10}$  eV (радіохвилі).

Електромагнітні випромінювання або частинки, які поглинаються в напівпровіднику, можуть викликати різні зміни його характеристик. Поглинання залежить від віддалі до поверхні по закону

$$\Phi(x) = \Phi_0 e^{-\alpha x},$$

де  $\alpha$  є коефіцієнтом поглинання. Коефіцієнт  $\alpha$  залежить від характеру радіаційного випромінювання. Наприклад, електрони з енергією від 10 до 100 кеВ поглинаються в кремнії на глибині від 4 до 40 мікрон, а фотони з тією ж енергією поглинаються на глибині від 0,06 до 60 см відповідно.

Поглинання радіаційного випромінювання може приводити до зміни провідності за рахунок зміни концентрації носіїв у дозволених зонах та до появи електрорушійної сили за рахунок розділення носіїв внутрішніми полями (p-n перехід, транзистор та інше).

### Хімічні сенсори

Хімічні сенсори виконують функцію визначення роду хімічної сполуки та її концентрації в газовому та рідкому середовищі. Для цих сенсорів найбільш широко використовуються напівпровідникові плівки та польові транзистори.

В багатьох випадках в результаті адсорбції відбувається зміна вигину зон, яку можна детектувати різними методами (зміна провідності, ємності, контактної різниці потенціалів тощо).

Зміна вигину зон відбувається в результаті зміни заряду адсорбованих часточок. Наприклад, при адсорбції кисню відбувається його дисоціація до форми  $O^-$ , де електрон екстрагується із об'єму напівпровідника. При адсорбції важливим є також склад напівпровідника, на якому відбувається адсорбція. Наприклад, при адсорбції кисню на поверхні GaAs він взаємодіє переважно з As. Для підсилення адсорбції

або створення чи збільшення концентрації активних часточок часто використовують покриття поверхні каталітично активними сполуками.

Як приклад, що пояснює каталітичну дію додаткового покриття, можна привести дію покриття Pt на адсорбцію водню. В результаті адсорбції  $H_2$  на Pt відбувається перехід  $H_2 \rightarrow H^+$ , а це і означає збільшення концентрації активних заряджених часточок при адсорбції водню на поверхні напівпровідника.

На сьогоднішній день розроблена величезна кількість хімічних напівпровідникових сенсорів, які використовують різні напівпровідники та різні принципи детектування хімічних сполук в газових та рідких середовищах.

### Біосенсори

Біосенсори детектують біологічно активні речовини.

Як відомо, в живому організмі сукупність всіх внутрішньоклітинних та міжклітинних реакцій мусить підтримуватись на стабільному рівні. Така підтримка постійного складу внутрішнього середовища живого організму називається гомеостазом. Існування гомеостазу обумовлюється біологічно активними сполуками - ферментами, антитілами та гормонами. Ферменти - це біологічно активні каталізатори, які працюють в кожній клітині. Каталіз проходить на активному центрі ферменту за схемою:



де  $E$  - фермент,  $S$  - субстрат,  $P$  - продукт.

Антитіла захищають організм від чужорідних білків. Схема такого захисту подальша: антитіла взаємодіють з антигенами чужорідного білка, в результаті утворюється складна структура антитіло-антиген, що розпадається. Це і приводить до знищення чужих для організму білків.

Гормони виконують в організмі регулюючу функцію.

Для реєстрації біологічно активних речовин, як правило, застосовують біологічно активні мембрани, які наносяться на поверхню напівпровідника чи напівпровідникової структури. Така біологічно активна мембрана може включати в себе іммобілізовані (прив'язані)

ферменти чи інші біологічно активні компоненти. В результаті взаємодії таких біологічно активних компонентів з розчином, в якому є біологічно активні речовини, відбувається зміна хімічного складу розчину, яка може детектуватися на принципах, які застосовуються в хімічних сенсорах.

В біосенсорах можна також використовувати і фізичні методи детектування. Наприклад, при реакції антигену, іммобілізованого на поверхні, з антигеном, змінюється величина ємності системи металічний електрод - напівпровідник за рахунок зміни діелектричних властивостей проміжку між металом та напівпровідником.

Сьогодні проблема створення біосенсорів різного призначення активно розробляється дослідниками, випуск таких сенсорів налагоджується різними фірмами.

### **Області застосування та ринок напівпровідникових сенсорів**

На сьогоднішній день напівпровідникові сенсори найбільш активно застосовуються в таких областях:

- 1) Периферія обчислювальних машин.
- 2) Космос та авіація.
- 3) Контроль навколишнього середовища.
- 4) Телекомунікації.
- 5) Системи безпеки.
- 6) Контроль виробничих процесів.
- 7) Транспорт.
- 8) Медицина.
- 9) Домашнє обладнання.
- 10) Іграшки.

В цих областях найбільше застосування знайшли такі сенсори:

- 1) прискорення,
- 2) тиску,
- 3) температури,
- 4) потоків,
- 5) рівня,
- 6) хімічні,
- 7) положення,
- 8) мікрохвильові,
- 9) контролю інжекції чорнил,
- 10) контролю роботи мікрофільтрів,
- 11) контролю запису та відтворення інфор-

мації на магнітних дисках і т.п.

Проблемою напівпровідникових сенсорів на сьогоднішній день займаються тисячі вчених у всьому світі, а кількість публікацій вже перевищила 20000 робіт. Тільки в Європі проблемою напівпровідникових сенсорів займаються понад 300 фірм. Ринок сенсорів тільки в Європі в 1995 році складав 11 млрд. дол., і за прогнозами в 2002 році цей ринок виросте більш ніж у 3 рази і досягне 38 млрд. доларів.

Таким чином, напівпровідникові сенсори вже в найближчий час можуть посісти друге місце в напівпровідниковій електроніці після традиційної інтегральної електроніки.

### **Список використаної літератури**

- [1]. С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Т.1,2. Москва, Мир, 1984.
- [2]. S. M. Sze. Semiconductor Sensors. New York, John. Wiley, 1994.
- [3]. A. F. P. Turner. Biosensors Fundamentals and Applications, Oxford, 1987.
- [4]. W. Gopel et al, New York, VCH, Sensors, v.1-5,1992.

Стаття надійшла до редакції 25.05.2021 р.