

УДК 621.382

Дослідження чутливих структур наноструктурований кремній – меланін

Дослідження можливості створення сенсорів на гетеропереході p-n-Si —
melanin

Волинський Д. П., ORCID [0000-0002-0446-2953](https://orcid.org/0000-0002-0446-2953)

Кафедра мікроелектроніки

Факультет електроніки

Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

Київ, Україна

DOI: [10.20535/2617-0965.2020.3.1.198789](https://doi.org/10.20535/2617-0965.2020.3.1.198789)

Анотація—Метою роботи є дослідження вольт-амперних характеристик структур пористий кремній – меланін та чутливості структур до глюкози, порівняння характеристик досліджуваних зразків. Об'єкт дослідження – структури пористий кремній – меланін. Предмет дослідження – зміна електрофізичних параметрів в залежності від зміни концентрації аналіту. В роботі було виміряно вольт-амперні характеристики досліджуваних зразків, розраховано такі параметри як: опір структури, коефіцієнт випрямлення на контакті пористий кремній – меланін, коефіцієнт випрямлення на контакті підкладка – меланін, чутливість до глюкози. Резистивні структури меланін – наноструктурований кремній є чутливими до глюкози. В роботі не було відмічено чіткої кореляції між чутливістю, випрямляючими властивостями та технологією отримання зразків, проте найбільш стабільні результати були отримані для структур, виготовлених з використанням срібла.

Ключові слова — наноструктура; пористий кремній; меланін; наноструктурований чутливий шар; глюкоза; аналіт; чутливість до глюкози; коефіцієнт випрямлення; вольт-амперні характеристики.

I. ВСТУП

Органічно-неорганічні структури останнім часом викликають значний інтерес [1–3] в області електроніки, завдяки можливості створення дешевших та простіших пристроїв, аніж за допомогою традиційних неорганічних напівпровідників.

Меланін є органічним пігментом, який присутній в багатьох живих організмах, і має напівпровідникові властивості [2]. Меланін взаємодіє з більшістю біологічних речовин, що робить його перспективним матеріалом в області біосенсоріки [2].

Вимірювання рівнів глюкози в сучасному світі є дуже популярним, як в сфері охорони здоров'я, так і в харчовій промисловості [4–5], відповідно, постійно існує потреба в створенні простих у використанні та дешевих сенсорів.

Метою даної роботи було дослідження гетеропереходу меланін-пористий кремній та можливості створення сенсорів глюкози на таких структурах.

II. ОТРИМАННЯ ДОСЛІДЖУВАНИХ ЗРАЗКІВ

Першим етапом дослідження стало виготовлення зразків p-n-Si – melanin з різними параметрами травлення та напилення.

Виготовлення зразків складалося з наступних етапів:

- 1) Підготовка кремнієвих пластин марки КБД 1 орієнтації (100) розміром 1x2 см.

- 2) Очистка поверхні зразків в розчині перекису водню та аміаку. Готовий розчин доводять до кипіння, обробка проходить протягом 10 хв. Після обробки, зразки промиваються водою та плавиковою кислотою [3].
- 3) Створення пористого кремнію методом травлення в присутності металів (Рис. 1). Металами, які використовувалися для створення зразків, були Au, Ag, Cu.
- 4) Au (Золото) наноситься на поверхню зразка з колоїдного розчину металу. Після нанесення, зразки висушуються та травляться в суміші перекису водню та плавикової кислоти протягом 30-60 хв.
- 5) Ag (Срібло) наноситься на поверхню зразка у 2 стадії. На першому етапі, відбувається осадження наночастинок срібла з нітрату протягом 5, 10 та 15 с. На другому етапі, відбувається травлення у розчині перекису водню та плавикової кислоти протягом 30, 40 і 50 хв.
- 6) Cu (Мідь) наноситься на поверхню зразка схожим методом з нанесенням срібла, але одностадійно (осадження наночастинок та травлення кремнію відбувається одночасно).



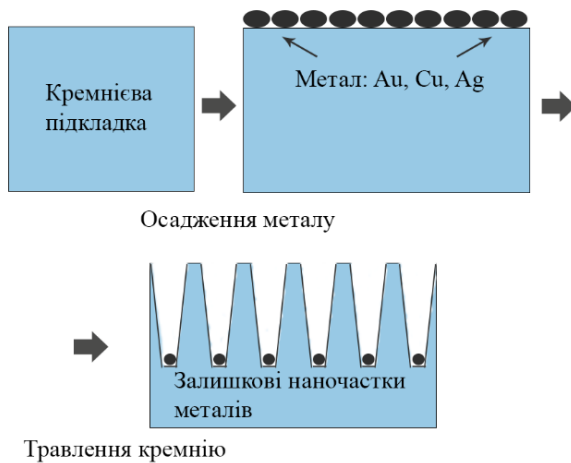


Рис. 1 Метало-хімічне травлення кремнію

- 7) Видалення металевих наночастинок срібла та міді в розчині азотної кислоти.
- 8) Нанесення на отриману структуру шару водного розчину меланіну крапельним методом.
- 9) Закріплення шару меланіну при $t = 70^\circ\text{C}$ протягом 30 хв.
- 10) Нанесення точкових контактів срібною пастою.

III. СТРУКТУРА ДАТЧИКА

Отримана структура датчика представлена на Рис. 2.

Досліджувана структура має 3 варіанти вимірювання:

- 1) Вимірювання на контакті меланін – меланін.
- 2) Вимірювання на контакті пористий кремній – меланін.
- 3) Вимірювання на контакті підкладка – меланін.

Схема вимірювання на Рис. 3 складається з джерела напруги постійного струму, амперметра для вимірювання струму, стелу для утримання зразків, та досліджуваного зразка, до якого підключені контактні клеми.

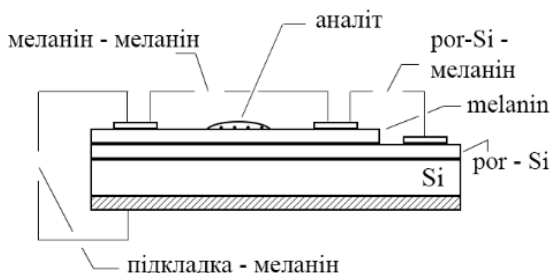


Рис. 2 Структура датчика

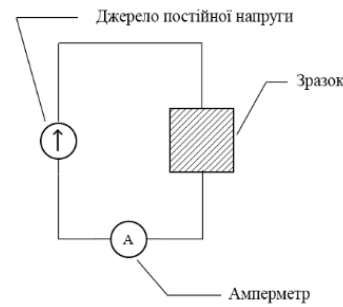


Рис. 3 Схема вимірювання

IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ЗАЛЕЖНОСТІ

Під час проведення досліджень, було виявлено певну залежність в поведінці зразків, вольт-амперні характеристики (ВАХ) яких було виміряно на різних контактах.

ВАХ на контакті меланін-меланін на Рис. 4 має лінійну залежність, та демонструє омичний характер. Опір варіюється в діапазоні $R = 2,64 \div 832,8 \text{ Ом/см}$.

Опір розраховується за наступною формулою:

$$R = \frac{U}{I} = \frac{U_{n+3} - U_n}{I_{n+3} - I_n}$$

ВАХ на контактах пористий кремній – меланін, що розташована на Рис. 5, має випрямляючий характер. При напрузі $U = 5 \text{ В}$, розраховано коефіцієнт випрямлення, який для даних структур варіюється в діапазоні $K = 0,25 \div 74,6$.

ВАХ на контактах підкладка-меланін, розташована на Рис. 6, має схожу залежність з ВАХ на контактах пористий кремній – меланін, демонструє випрямляючу залежність, та нагадує діодну структуру. При напрузі $U = 5 \text{ В}$, розраховано коефіцієнт випрямлення, який для даних структур варіюється в діапазоні $K = 1,27 \div 801,4$.

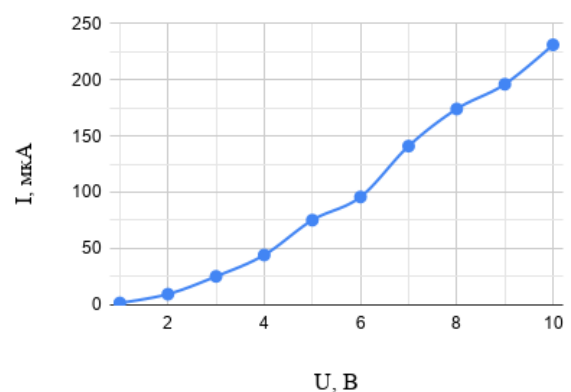


Рис. 4 ВАХ зразка виготовленого на основі золота (Au) на контакті меланін – меланін

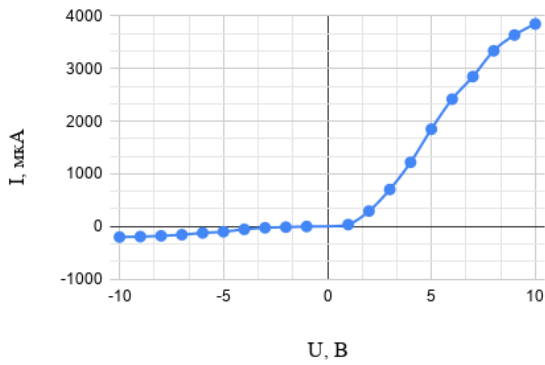


Рис. 5 ВАХ зразка виготовленого на основі золота (Au) на контакті рог-Si – melanin

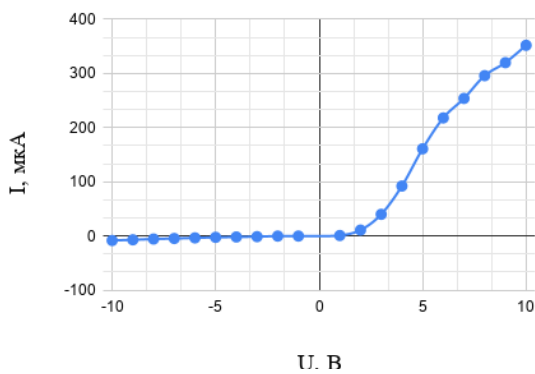


Рис. 6 ВАХ зразка виготовленого на основі золота (Au) на контакті підкладка – меланін

Коефіцієнт випрямлення розраховується за формулою:

$$K = \frac{I(U_n)}{I(-U_n)}$$

V. ЧУТЛИВІСТЬ ДО ГЛЮКОЗИ

Наступним етапом дослідження стала перевірка чутливості даних експериментальних зразків до глюкози. На структури наносився краплями розчин глюкози з різною концентрацією. Для кожної концентрації було досліджено ВАХ зразка на контакті меланін-меланін.

Всього використано 4 варіації аналіту, який наносився на поверхню зразка:

- 1) Аналітом є звичайна вода.
- 2) Аналітом є розчин глюкози з концентрацією $C = 0,16\%$.
- 3) Аналітом є розчин глюкози з концентрацією $C = 0,24\%$.
- 4) Аналітом є розчин глюкози з концентрацією $C = 0,45\%$.

Не всі досліджувані зразки продемонстрували чітку поведінку, але, за деякими експериментальними

зразками, виявити залежність вдалось. Результати цього дослідження наведені на Рис. 7, Рис. 8, Рис. 9.

На зразку, який виготовлений з використанням золота, розташованого на Рис. 7, можна бачити, як струм на ВАХ зростає при збільшенні концентрації глюкози. При напрузі $U = 6$ В, розрахований коефіцієнт чутливості, який дорівнює $\alpha = 0,49$ мА/‰.

Чутливість до глюкози розраховується за формулою:

$$\alpha = \frac{I_{n+2} - I_n}{C_{n+2} - C_n}$$

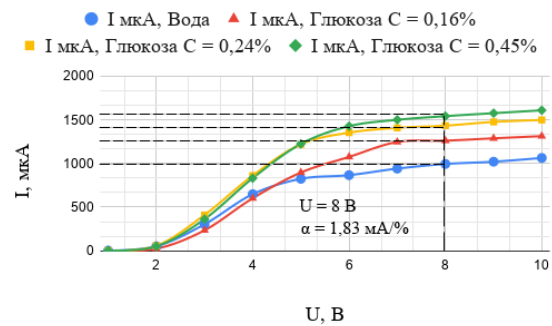


Рис. 7 Чутливість до глюкози, зразок виготовлений з використанням золота (Au)

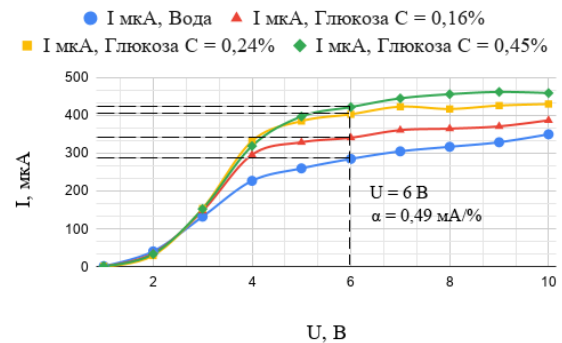


Рис. 8 Чутливість до глюкози, зразок виготовлений з використанням срібла (Ag)

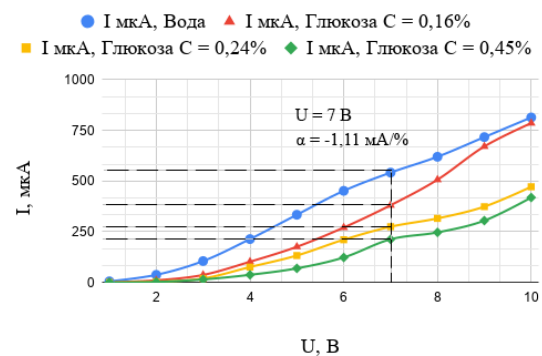


Рис. 9 Чутливість до глюкози, зразок виготовлений з використанням міді (Cu)

ТАБЛИЦЯ 1 ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ ТА ЇХ ПАРАМЕТРИ

Зразок	Час травлення	R, кОм/см	Квипр, Mel/porSi	Квипр, Mel/Si	α , мА/%
Au	40 хв. 60-80 нм.	295,6	3,57	3,47	-
	50 хв. 60-80 нм.	42,1	18,6	67,1	-
	60 хв. 60-80 нм.	832,8	1,73	1,27	-
	40 хв. 40-50 нм	761,9	74,6	2,81	-
	60 хв. 40-50 нм	65,5	0,25	2,14	0,49
Ag	5-50 очищений	3,58	-	1,68	0,21
	10-30 очищений	2,64	0,58	49,2	-
	10-40 очищений	9,06	-	6,9	-
	10-50 очищений	21,4	-	40,5	-
	15-30 очищений	41,9	-	4,62	0,29
	15-40 очищений	15,62	-	801,4	1,83
	15-50 очищений	14,14	-	8,56	0,2
Cu	30-30 clear	78,9	20,9	5,45	-1,11
	30-50 clear	69,4	2,64	10,9	-
	30 fast	44,5	16,7	9,06	0,76
	30 fast	-	9,77	18,25	-

Зразок, розташований на Рис. 8, який виготовлений з використанням срібла, має схожу залежність. Струм зростає при збільшенні концентрації глюкози. При $U = 8$ В, коефіцієнт чутливості дорівнює $\alpha = 1,83$ мА/%.

Зразок, розташований на Рис. 9, який виготовлений з використанням міді, має зворотню залежність.

Струм спадає при збільшенні концентрації глюкози. При $U = 7$ В, коефіцієнт чутливості дорівнює $\alpha = 1,11$ мА/%.

VI. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Всього було досліджено 16 зразків, які виготовлені з використанням золота, срібла та міді. Виміряно ВАХ, розраховано такі параметри як: опір структури, коефіцієнт випрямлення на контакті пористий кремній – меланін, коефіцієнт випрямлення на контакті підкладка – меланін, чутливість до глюкози. Результати вимірювань та відповідні параметри можна бачити в Таблиця 1.

ВИСНОВКИ

Водорозчинний меланін є органічною напівпровідниковою структурою, яка утворює з наноструктурованим кремнієм гетероперехід із коефіцієнтом випрямлення до 74.

Резистивні структури меланін – наноструктурований кремній є чутливими до глюкози з коефіцієнтом чутливості до 1,83 мА/%.

В роботі не було відмічено чіткої кореляції між чутливістю, випрямляючими властивостями та технологією отримання зразків, проте найбільш стабільні результати були отримані для структур, виготовлених з використанням срібла.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- [1] G. S. Huang, M.-T. Wang, C.-W. Su, Y.-S. Chen, and M.-Y. Hong, "Picogram detection of metal ions by melanin-sensitized piezoelectric sensor," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 23, no. 3, pp. 319–325, Oct. 2007, DOI: [10.1016/j.bios.2007.04.011](https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.04.011).
- [2] M. Piacenti da Silva, J. C. Fernandes, N. B. de Figueiredo, M. Congiu, M. Mulato, and C. F. de Oliveira Graeff, "Melanin as an active layer in biosensors," *AIP Adv.*, vol. 4, no. 3, p. 037120, Mar. 2014, DOI: [10.1063/1.4869638](https://doi.org/10.1063/1.4869638).
- [3] H.-C. Wang and A.-R. Lee, "Recent developments in blood glucose sensors," *J. Food Drug Anal.*, vol. 23, no. 2, pp. 191–200, Jun. 2015, DOI: [10.1016/j.jfda.2014.12.001](https://doi.org/10.1016/j.jfda.2014.12.001).
- [4] M. M. Rahman, A. J. S. Ahammad, J.-H. Jin, S. J. Ahn, and J.-J. Lee, "A Comprehensive Review of Glucose Biosensors Based on Nanostructured Metal-Oxides," *Sensors*, vol. 10, no. 5, pp. 4855–4886, May 2010, DOI: [10.3390/s100504855](https://doi.org/10.3390/s100504855).
- [5] W. L. Cheun, "The Chemical Structure of Melanin," *Pigment Cell Res.*, vol. 17, no. 4, pp. 422–423, Aug. 2004, DOI: [10.1111/j.1600-0749.2004.00165_1.x](https://doi.org/10.1111/j.1600-0749.2004.00165_1.x).

Investigation of Sensitive Structures of Nanostructured Silicon – Melanin

Investigation of the possibility of creating sensors on the por-Si heterojunction – melanin

D. P. Volynskyi, ORCID [0000-0002-0446-2953](https://orcid.org/0000-0002-0446-2953)

Department of Microelectronics

Faculty of Electronics

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

Kyiv, Ukraine

Abstract—The goal of this work is to study the current-voltage characteristics of structures of porous silicon – melanin and sensitivity of structures to glucose, to compare the characteristics between the samples obtained by different techniques. **Object of study** – structures of porous silicon – melanin. The subject of the study is the change of electrophysical parameters depending on the change in the analyte concentration. Organic-inorganic structures have recently attracted considerable interest in electronics due to the ability to create cheaper and simpler devices than traditional inorganic semiconductors. Melanin is an organic pigment that is present in many living organisms and has semiconductor properties. Melanin interacts with most biological substances, making it a promising material in the field of biosensors. Measuring glucose levels in the world today is very popular in the health and food sectors, so there is a constant need for easy-to-use and low-cost sensors. The purpose of this work was to investigate the heterojunction of melanin-porous silicon and the possibility of creating glucose sensors on such structures. For sample preparation metal-assisted chemical etching with three different types of metal nanoparticles (silver, copper, gold) was used. This technique allow formation of arrays of silicon nanowires with high aspect ratio. After porous silicon etching metal residuals were removed and thin layer of water-soluble melanin was deposited at the surface and polymerized. Silver-based dot contacts was used for measurements. The I-V curves of the studied samples were measured in the work, such parameters as: resistance of structure, coefficient of rectification at contact of porous silicon – melanin, coefficient of rectification at contact of substrate – melanin, sensitivity to glucose were calculated. It was shown that I-V curves of both melanin/porous silicon and melanin/porous silicon/bulk silicon structures are diode-like with rectification factor at 5 V up to 80 for melanin/porous silicon heterojunction and up to 800 for melanin/porous silicon/bulk silicon structure. Resistor-like sensitive structures of melanin – nanostructured silicon are sensitive to glucose with a sensitivity coefficient of up to 1.83 mA /%. It was noticed that samples prepared with copper nanoparticles have opposite dependence (decreasing of current with increase of glucose concentration). No clear correlation was observed between the sensitivity, the rectifying properties and the technology of sample preparation, but the most stable results were obtained for structures made with silver nanoparticles.

Keywords — nanostructure; porous silicon; melanin; nanostructured sensitive layer; glucose; analyte; glucose sensitivity; rectification factor; current-voltage characteristics.