Иммиттансная спектроскопия высокого разрешения: приложение для исследования полупроводниковых приборов и оценка перспективности их применения в биоэлектронике

© Н.А. Бойцова,[1] А.А. Абелит,[1] Н.А. Верлов,[2] Д.Д. Ступин[1]

[1]Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
[2]Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия
e-mail: natab2002@yandex.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2025 г.
В окончательной редакции 23 июня 2025 г.
Принято к публикации 30 июня 2025 г.

Продемонстрированы преимущества применения иммиттансной спектроскопии высокого разрешения (ИСВР) для диагностики полупроводниковых (ПП) приборов. Показано, что ИСВР позволяет не только получать классические вольт-фарадные (CV) характеристики ПП приборов, но и распознавать природу их электрических свойств, в частности, обнаруживать шунтирующие утечки в $p-n$-переходах. В результате сравнительного анализа ИСВР данных для ПП приборов и биоспецифичных электродов (биоэлектродов) продемонстрировано, что их спектры в общем случае хорошо описываются R-CPE цепочками, что может быть использовано при конструировании биоэлектронных приборов, использующих в своем устройстве как металлические, так и ПП электроды.

Ключевые слова: иммиттанс, фотодиод, солнечная батарея, биоэлектроды.

DOI: 10.61011/JTF.2025.12.61774.240-25

Введение

Электрическая иммиттансная спектроскопия — мощная неустаревающая техника исследования образцов самой различной природы — практически сразу после своего рождения в 1886 г. [1] столкнулась с необходимостью создания алгоритмов для обработки экспериментальных данных. Особенно остро данная проблема стала проявляться после работ Варбурга и Cole-Cole [1,2], в которых в ходе исследования химических и биологических образцов был обнаружен феномен дисперсии емкости (или псевдоемкостной эффект) [1,2]. Универсальное и доступное решение задачи обработки импедансных спектров появилось лишь недавно, в 1990-х, в работах J. Ross Macdonald, который создал DOS-приложение LEVM для обработки импедансных спектров с помощью нелинейного комплексного метода наименьших квадратов (НКМНК) [3]. За последние 25 лет появилось несколько как коммерческих, так и бесплатных аналогов LEVM, однако данные программные продукты либо поставляются как приложения с закрытым исходным кодом, что из-за невозможности их модификации значительно усложняет их применение в поисковых научных целях, либо как open-source приложения, которые являются устаревшими или не использующими последние достижения в области вычислительной техники. В частности, программы LEVM [3], Zview [4] и EC-Lab [5] либо не поддерживают возможность работы со спектрами высокого разрешения, либо некорректно их обрабатывают [6].

Для преодоления вышеописанных преград на пути совершенствования методов обработки импедансных спектров нами было создано MatLab/GNU Octave программное обеспечение (ПО) NELM [6], основанное на применении НКМНК для поиска эквивалентных схем. Отличительными чертами нашего ПО являются поддержка спектров высокого разрешения (высокоинформативных спектров) и использование техники параллельных вычислений для ускорения их обработки [7]. Несмотря на то что изначально ПО NELM было создано для обработки биологических данных, оно является универсальным инструментом и подходит для аппроксимации иммиттансных спектров (ИС), в том числе ПП образцов, чему и посвящена настоящая работа. В ходе ее выполнения мы задались целью продемонстрировать преимущества применения ИСВР и НКМНК для исследования свойств фотодиодов и солнечных батарей. Дополнительно мы также наглядно показали общие черты и различия между ИС ПП приборов и биоэлектродов. Полученные в результате такого сравнения данные могут быть использованы при конструировании и оптимизации биоэлектронных сенсоров, в частности, при разработке их программной оснастки и при подборе материалов для изготовления их электродов.

1. Материалы и методы

Для анализа импедансных спектров в биологии часто используются RL-CPE-контур, частный слу-

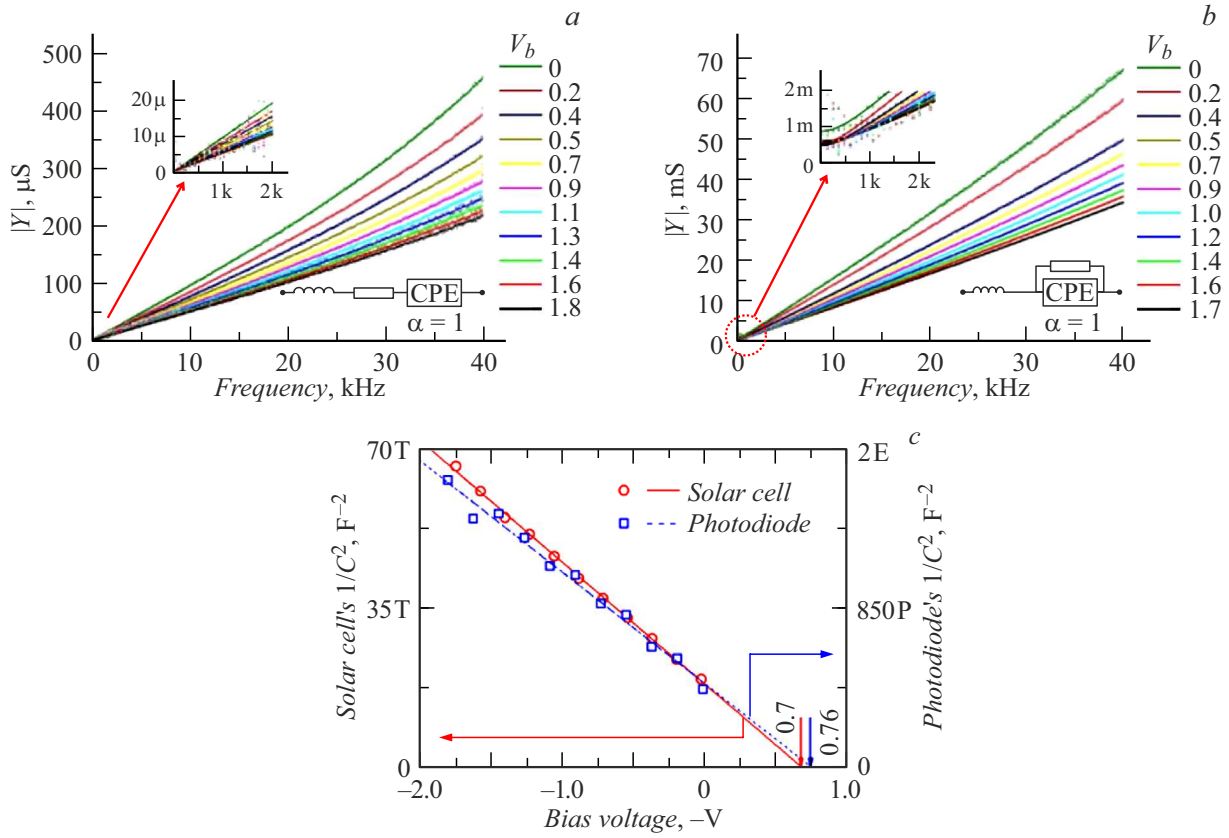

Рис. 1. Адмиттансные спектры (Y) для фотодиода BPW 20 RF (a) и солнечного элемента DSM (b) и их CV-характеристики (c). Точки обозначают экспериментальные данные (спектры децимированы для четкости графиков), а сплошные линии — аппроксимации. Можно видеть, что для обоих устройств проводимость уменьшается с ростом амплитуды обратного напряжения из-за расширения области пространственного заряда. Линейная форма CV-кривых в представлении „напряжение $v.s.$ $1/C^2$“ указывает на то, что $p-n$-переходы в этих устройствах являются резкими, а их диффузионный потенциал составляет около 0.7–0.76 V. Различия в значениях обратного смещения на панелях a и b связаны с особенностями работы ЦАП, который использовался как регулируемый источник постоянного напряжения, подаваемого на ПП приборы.

чай которого — RC-цепь — является эквивалентной схемой для $p-n$-перехода [1]. По этой причине в качестве моделей для НКМНК аппроксимации мы использовали цепи, состоящие из CPE-элементов (constant phase element) и резисторов (индуктивность учитывалась как паразитный элемент [7]). Напомним, что импеданс CPE-элемента дается формулой $Z = 1/[W \cdot (i\omega)^{\alpha}] = 1/[C(\omega) \cdot i\omega]$, где α — CPE-экспонента, W — псевдоемкость, $C(\omega) = W \cdot (i\omega)^{\alpha-1}$ — функция, описывающая частотную зависимость емкости (ее дисперсию), а ω — частота. На сегодняшний день отсутствует единая точка зрения на природу возникновения феномена дисперсии емкости, однако ее присутствие в ИС может служить индикатором наличия в исследуемом образце пор и дефектов или сильных диффузионных эффектов [1]. В качестве образцов мы использовали кремниевый фотодиод BPW 20 RF (Vishay, США), кремниевый солнечный элемент DSM (Dobraya Energia, Россия), TiN-электрод от коммерческой мультиэлектродной матрицы 60StimMEA200/30-Ti (MultiChannels Systems, Германия), а также оловянный электрод, изготовленный в лаборатории Биоэлектроники СПбАУ. Измерения ИС были проведены в частотном диапазоне от 10 Hz до 40 kHz с разрешением 2 Hz и с амплитудой зондирующего напряжения 15 mV с помощью установки, описанной в [1,8], по методу Фурье-ЭИС [1]. Биоэлектроды исследовались в 0.9 % растворе NaCl. Измерение характеристик ПП приборов производилось во время их затенения.

2. Результаты и обсуждение

Экспериментально полученные спектры, а также их НКМНК аппроксимации приведены на рис. 1 и 2. Использованные для анализа эквивалентные схемы, которые для каждого образца выбирались с помощью физических соображений (см. таблицу) и критериев матстатистики (ошибка аппроксимации должна быть сопоставима с уровнем шума), изображены на дополнительных вставках. Как видно из представленных данных, применение спектров высокого разрешения в отличие от классических одночастотных подходов позволяет разложить измеренные ИС на соединение двухполюсников,

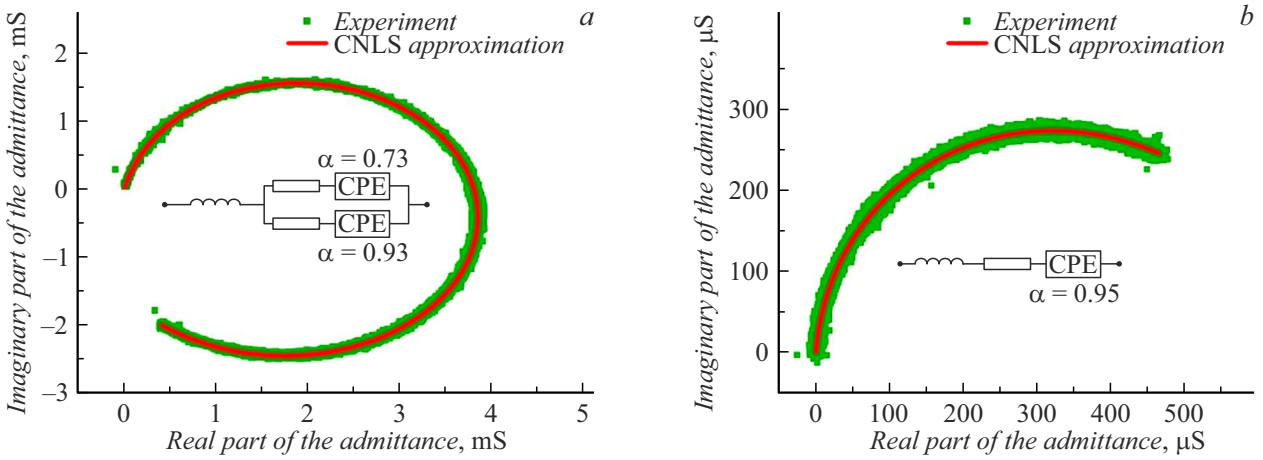

Рис. 2. Адмиттансные локусы для: *a* — оловянного электрода; *b* — электрода из нитрида титана. Здесь CNLS означает complex non-linear least squares (НКМНК).

каждый из которых описывает определенные участки изучаемых образцов (см. таблицу).

Более того, в ходе НКМНК анализа полученных ИС мы обнаружили, что в случае исследования фотодиода и солнечного элемента их CPE-экспоненты α оказались близкими к единице и не зависящими от напряжения смещения. Данное наблюдение согласуется с классической теорией ПП [9] и означает, что $p-n$-переходы в исследованных ПП образцах работают как идеальные конденсаторы. Также из полученных ИС следует, что спектр фотодиода может быть описан последовательной RC-цепью с очень малым значением $R < 100\,\Omega$. В то же время из рис. 1, *b* следует, что для аппроксимации ИС солнечного элемента необходимо использовать параллельную RC-модель с $R \sim 1\,\mathrm{k}\Omega$, поскольку его проводимость на низких частотах отлична от нуля (ср. вставки на рис. 1, *a* и *b*). Такое поведение ИС указывает на то, что в отличие от фотодиода в структуре солнечного элемента присутствуют шунтирующие дефекты. В результате дальнейшего анализа ИС мы обнаружили, что CV-кривые обоих ПП приборов соответствуют случаю резких $p-n$-переходов, а полученное из них значение диффузионного потенциала оказалось близким к 0.7–0.76 V. Для фотодиода BPW 20 RF аналогичное значение диффузионного потенциала было получено из оцифрованного CV-графика из его паспорта [10].

В случае же исследования биоэлектродов мы обнаружили, что они в отличие от ПП приборов лучше всего описываются с помощью эквивалентных схем, состоящих из R-CPE-цепей с $\alpha < 1$, т. е. из неидеальных конденсаторов: в случае TiN-электрода спектр хорошо описывается одной R-CPE-цепью, а в случае Sn-электродов понадобились две параллельных R-CPE-цепи для полноценного описания их электрических свойств. Также было замечено, что значения CPE-экспонент для обоих электродов наблюдаются в диапазоне 0.7–0.95.

Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод о том, что ИСВР позволяет с помощью НКМНК проводить многоаспектную диагностику не только ПП приборов, но и биоэлектродов, что указывает на возможность использования единого алгоритма обработки данных в программном устройстве импедансных биосенсоров со сменными металлическими и ПП электродами.

Сопоставление элементов эквивалентной цепи с физическими/химическими явлениями в ПП и биоэлектродах [1]

Элемент	ПП приборы	Биоэлектроды
CPE-элемент	$p-n$-переход	Интерфейс металл/электролит
Активное сопротивление	Сопротивление базы или сопротивление утечки	Сопротивление электролита и межклеточного пространства

Выводы и заключение

В ходе выполнения настоящей работы с помощью ПО NELM были продемонстрированы преимущества высокоразрешающей ЭИС для исследования резистивно-псевдоемкостных образцов, таких как $p-n$-переходы и биоэлектроды. В частности, мы показали, что аппроксимация спектров высокого разрешения в случае изучения ПП образцов позволяет выделить в их адмиттансном сигнале отклики от области пространственного заряда, последовательного сопротивления и сопротивления утечки. В то же время обнаруженная на эксперименте идентичность эквивалентных схем ПП образцов и биоэлектродов может быть использована для дальнейшего совмещения ПП и биоэлектронных технологий. Мы надеемся, что результаты работы не только найдут применение в полупроводниковой индустрии, в которой по-прежнему актуально создание нового диагностического

оборудования [11,12], но и откроют новые горизонты в биосенсорной инженерии.

Благодарности

Авторы выражают благодарность М.В. Дубине за предоставление солнечных модулей и за всестороннюю помощь и поддержку, а также авторы благодарят А.В. Нащёкина и А.Е. Жукова за ценные дискуссии и советы.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание FSRM-2024-0001).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] D.D. Stupin, E.A. Kuzina, A.A. Abelit, A.K. Emelyanov, D.M. Nikolaev, M.N. Ryazantsev, S.V. Koniakhin, M.V. Dubina. ACS Biomater. Sci. Eng., **7** (6), 1962 (2021). DOI: 10.1021/acsbiomaterials.0c01570

[2] E.T. McAdams, J. Jossinet. Physiolog. Measurement, **16** (3A), A1 (1995). DOI: 10.1088/0967-3334/16/3A/001

[3] J. Ross Macdonald, J. Schoonman, A.P. Lehnen. J. Electroanalytical Chem. Interfacial Electrochem., **131**, 77 (1982). DOI: 10.1016/0022-0728(82)87062-9

[4] D. Johnson. *ZView: A software program for IES analysis, Version 2.8* (Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC, 2002), https://www.scribner.com/software/68-general-electrochemistr376-zview-for-windows/

[5] *BioLogic Science Instruments. EC-LAB Software: Techniques and Applications* (2011), https://mmrc.caltech.edu/BioLogic%20Echem/ECLab%20Manuals/EC-Lab%20software%20Techniques%20and%20Applications%20manual.pdf

[6] N.A. Boitsova, A.A. Abelit, D.D. Stupin. NELM: *Modern Open-Source Software for Multipurpose Impedance Spectra Analysis*. arXiv preprint arXiv:2506.01997 (2025), https://github.com/BioElectronicsLab/NELM-1.0-beta

[7] N.A. Boitsova, A.A. Abelit, A.N. Verlov, D.D. Stupin. St. Petersburg Polytechnic Univer. J.: Phys. Mathem., **75** (3.1), 315 (2024).

[8] D.D. Stupin, S.V. Koniakhin, N.A. Verlov, M.V. Dubina. Phys. Rev. Appl., **7**, 5 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.7.054024

[9] С.М. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (Мир, М., 1973) [S.M. Sze. *Fysics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, NY., 1969), DOI: 10.1002/04700683P29]

[10] *Vishay Semiconductors, BPW20RF manual* (Fig. 6, Rev. 1, 19-Mar-02), https://www.vishay.com/docs/81570/bpw20rf.pdf

[11] G. Yakovlev, V. Zubkov, A. Solomnikova, O. Derevianko. Turk. J. Phys., **42** (4), 433 (2018). DOI: 10.3906/fiz-1803-23

[12] Д.В. Мохов, Т.Н. Березовская, А.Г. Кузьменков, Н.А. Малеев, С.Н. Тимошнев, В.М. Устинов. Письма в ЖТФ, **43** (19), 97 (2017). [D.V. Mokhov, T.N. Berezovskaya, A.G. Kuzmenkov, N.A. Maleev, S.N. Timoshnev, V.M. Ustinov. Tech. Phys. Lett., **43**, 909 (2017). DOI: 10.1134/S1063785017100091]