

07

## Влияние фотоэлектронных процессов в полупроводниковой подложке на адсорбцию поликатионных и полианионных молекул

© С.В. Стецюра, А.В. Козловский

Саратовский национальный исследовательский государственный  
университет им. Н.Г. Чернышевского  
E-mail: stetsyurasv@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 сентября 2016 г.

Показано, что освещение белым светом при адсорбции полианионных молекул фермента глюкозооксидазы на поверхность структуры  $p$ -Si/SiO<sub>2</sub>/полиэтиленимин приводит к уменьшению поверхностной концентрации молекул фермента в 7 раз, а на поверхность  $n$ -Si/SiO<sub>2</sub>/полиэтиленимин — к увеличению в 3 раза. Изменение результатов адсорбции при изменении интенсивности облучения объяснены электронными процессами и перезарядкой электронных состояний на границе Si/SiO<sub>2</sub> и в SiO<sub>2</sub>.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.06.44399.16510

Исследования модификации поверхности полупроводника с помощью органических монослоев в последние десятилетия весьма популярны и проводятся с различными целями для широкого круга применений. Благодаря широкому выбору органических материалов с различными свойствами, такие слои оказываются полезными для создания просветляющих покрытий [1], мембран, в качестве функциональных слоев транзисторов [2], солнечных элементов [3], запоминающих устройств [4], а также сенсорных структур электролит–диэлектрик–полупроводник [5]. Задача нашего исследования заключается в том, чтобы максимально использовать возможности полупроводникового материала в процессе нанесения на него органических мультислойных покрытий для придания им необходимых свойств и прогнозирования характеристик гибридной структуры в целом.

Среди всевозможных методов формирования органических ультратонких слоев наиболее соответствующим поставленной задаче является

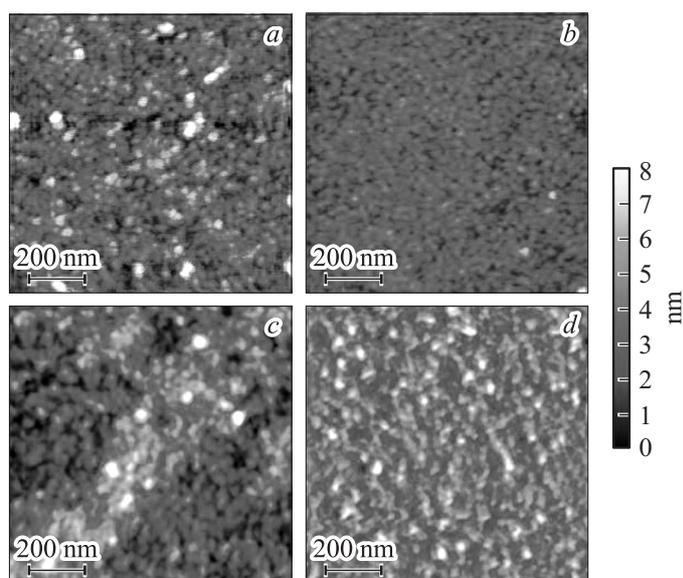
метод послойной адсорбции заряженных молекул из раствора (метод Layer-by-Layer — LbL) на твердую заряженную подложку, поскольку взаимодействие поверхности полупроводниковой структуры с органическими молекулами осуществляется в течение всего технологического процесса и может достаточно легко регулироваться. Данный метод, впервые описанный в [6,7], хорошо изучен для процессов формирования на подложке нанокompозитных покрытий, имеющих в основе органическую матрицу. Однако влияние изменения поверхностной плотности заряда полупроводника под действием внешних воздействий (температура, электрическое поле, освещение) на адсорбцию полиэлектролитных молекул имеет множество проявлений и изучено явно недостаточно.

Ранее [8,9] нами было показано, что освещение из диапазона длин волн, соответствующего области поглощения Si, во время адсорбции катионного полиэлектролита полиэтиленимина — ПЭИ (англ., Polyethyleneimine, PEI) на Si приводило одновременно к снижению шероховатости и интегральной толщины итогового органического покрытия независимо от типа проводимости Si. Этот эффект был объяснен изменением конформации адсорбированных полиэлектролитных молекул за счет роста при освещении электростатического взаимодействия молекул полимера с подложкой. Дрейф генерируемых светом электронов к границе Si/SiO<sub>2</sub> и дальнейшее их туннелирование либо захват на акцепторные уровни в туннельно-тонком слое оксида на границе Si/SiO<sub>2</sub> в присутствии ПЭИ в итоге приводит к стабилизации заряда поверхностных состояний на границах раздела [10]. Однако адсорбция на поверхность структуры Si/SiO<sub>2</sub>/ПЭИ последующего слоя анионного полиэлектролита стимулирует дальнейшее перераспределение заряда на границах раздела и в приповерхностных областях структуры, а влияние освещения способно изменить либо интенсифицировать лимитирующие стадии этого процесса и их вклад в конечный результат. Поэтому целью исследования стало изучение эффективности фотостимулированной адсорбции молекул анионного полиэлектролита на поверхность Si/SiO<sub>2</sub>/ПЭИ.

Для проведения эксперимента использовали пластины монокристаллического Si кристаллографической ориентации (100) *n*- и *p*-типов проводимости. Подготовленные подложки кипятили в перекисно-аммиачном растворе (соотношение NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1/4 vol.) при температуре 75°C и промывали в деионизированной воде. Согласно [11], аммиак приводит к стравливанию естественного оксида

на поверхности пластины, а благодаря  $H_2O_2$ , наоборот, происходит окисление. Указанный режим обработки позволяет добиться „обновления“ слоя естественного окисла, а сама поверхность становится отрицательно заряженной в деионизированной воде за счет активации на ней ОН-групп. В качестве катионного полиэлектролита использовался ПЭИ, который растворяли в воде и осаждали на Si согласно [8]. В качестве анионного полиэлектролита был выбран фермент глюкозооксидаза (GOx, тип X-S от фирмы Sigma Aldrich), так как данный фермент широко используется как модельный при создании ферментных биосенсоров. Молекулы GOx растворяли в деионизированной воде до концентрации 0.5 mg/ml. Во время нанесения GOx часть пластин освещалась при помощи галогенной лампы Philips 13186 EPX/EPV и нейтральных светофильтров, позволяющих варьировать уровень освещенности. Время адсорбции составляло 10 min. Всего было получено по 5 образцов для *n*- и *p*-Si, которые отличались между собой режимом адсорбции GOx, нанесенной как в темноте, так и при разных освещенностях (4200, 11000, 22000, 35000 lx). После адсорбции образцы промывались в деионизированной воде и сушились в потоке сухого воздуха. Полученные образцы характеризовали с помощью зондовой станции NTEGRA-Spectra (НТ-МДТ) в режимах атомно-силовой микроскопии (АСМ) и кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ). Использовались кантилеверы HA\_NC/Pt с платиновым покрытием. В полуконтактном режиме сканировались участки одинаковой площади. По полученным сканам определялись средняя шероховатость, средний потенциал и их дисперсия при помощи программы Gwyddion 2.45. По АСМ-сканам определялась также средняя поверхностная плотность  $N_{GOx}$  адсорбированных молекул GOx, исходя из известных параметров молекулы GOx ( $6.0 \times 5.2 \times 7.7$  nm) с учетом ограничений метода измерения [12,13].

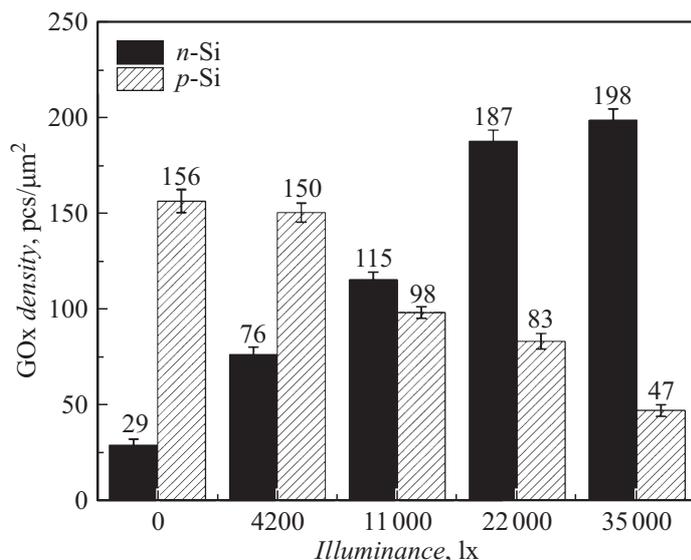
Полученные АСМ-изображения (рис. 1) наглядно демонстрируют значительное влияние освещения и типа проводимости Si на  $N_{GOx}$ . Проведенная в Gwyddion 2.45 обработка АСМ-изображений позволила количественно оценить изменение  $N_{GOx}$  от освещенности подложки (рис. 2). Из сканов на рис. 1 и диаграммы на рис. 2 следует, что освещение существенно увеличивает число адсорбированных на *n*-Si молекул GOx в указанном диапазоне освещенностей (почти в 7 раз при максимальном уровне освещенности по сравнению с темновой адсорбцией) и уменьшает адсорбцию GOx на *p*-Si (более чем в 3 раза).



**Рис. 1.** АСМ-изображения структур  $p\text{-Si/Si/PЭИ/GOx}$  ( $a, b$ ) и  $n\text{-Si/Si/PЭИ/GOx}$  ( $c, d$ ) после нанесения слоя молекул GOx в темноте ( $a, c$ ) и при освещении ( $22000\text{ lx}$ ) пластины Si во время адсорбции ( $b, d$ ) соответственно.

Таким образом, влияние освещения на скорость адсорбции более высокое при использовании в качестве подложки  $n\text{-Si}$ .

Далее по КЗСМ-сканам были определены средние значения потенциала Кельвина  $\Delta\varphi$  для „чистой“ поверхности Si, после нанесения слоя ПЭИ, а также после нанесения слоя GOx. Получено, что после нанесения положительно заряженного слоя ПЭИ на поверхность Si после перекисно-аммиачной обработки значение  $\Delta\varphi$  увеличивается на  $750\text{--}1000\text{ mV}$  независимо от типа проводимости Si. Увеличение  $\Delta\varphi$  связано с закреплением на поверхности Si, активированной OH-группами, положительно заряженных аминогрупп, входящих в состав ПЭИ [14]. Последующее нанесение отрицательно заряженного слоя GOx на поверхность структуры Si/SiO<sub>2</sub>/ПЭИ в темноте приводит к уменьшению  $\Delta\varphi$  на  $400\text{--}600\text{ mV}$ , т.е. изменение при темновой адсорбции поверхностного потенциала  $\delta\varphi$  структуры происходит в



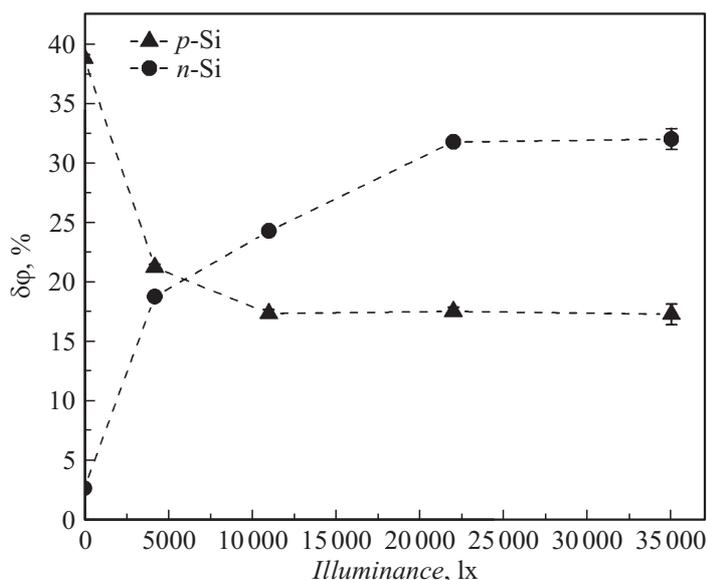
**Рис. 2.** Изменение  $N_{GOx}$  от уровня освещенности пластины кремния с дырочным и электронным типами проводимости.

среднем на 45%. Значение  $\delta\varphi$  определяли по формуле

$$\delta\varphi = \frac{\Delta\varphi_{PEI} - \Delta\varphi_{GOx}}{\Delta\varphi_{PEI}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $\Delta\varphi_{PEI}$  и  $\Delta\varphi_{GOx}$  — средние значения потенциала Кельвина, измеряемые после нанесения слоя ПЭИ и GOx соответственно;  $\delta\varphi$  будет прямо пропорционально  $N_{GOx}$  в предположении (оправданно в условиях малых и средних концентраций GOx), что заряд у всех молекул GOx в растворе одинаковый. В этом случае большее количество адсорбированных молекул на участке той же площади приведет к большему значению  $\delta\varphi$ .

На рис. 3 показано, что при изменении освещенности структуры Si/SiO<sub>2</sub>/ПЭИ в процессе нанесения GOx происходит изменение  $\delta\varphi$ . Причем с увеличением освещенности в случае использования пластины p-Si происходит уменьшение  $\delta\varphi$  по сравнению с адсорбцией GOx в темноте всего в 2–2.5 раза, а в случае n-Si — увеличение в 10–12 раз, что в свою очередь означает уменьшение и увеличение  $N_{GOx}$



**Рис. 3.** Кривые изменения  $\delta\phi$  после нанесения слоя GOx от уровня освещенности пластины кремния с дырочным и электронным типами проводимости.

при освещении Si/SiO<sub>2</sub>/ПЭИ в момент адсорбции соответственно. Эти данные коррелируют с анализом АСМ-изображений.

Объяснить влияние освещения на адсорбцию анионного слоя GOx можно следующим образом. В равновесных условиях (отсутствие облучения и электрических полей) заряд области пространственного заряда (ОПЗ) равен по модулю и противоположен по знаку заряду поверхностных электронных состояний (ПЭС). Знак заряда ПЭС, как правило, соответствует знаку основных носителей заряда в полупроводнике. Отрицательный заряд ПЭС у *n*-Si приводит к обеднению приповерхностного слоя электронами и изгибу энергетических зон вверх. Для *p*-Si захват дырок на ПЭС приводит к обеднению ОПЗ дырками и изгибу зон вниз. Нанесение катионного полиэлектролита (например, ПЭИ) приводит к появлению положительного заряда на поверхности структуры, в результате чего у *p*-Si происходит увеличение изгиба зон, а у *n*-Si изгиб зон уменьшается. Суммарный заряд ПЭС, ловушек

в  $\text{SiO}_2$  и ПЭИ в случае  $p\text{-Si}$  будет значительно больше нуля, а для  $n\text{-Si}$  — близок к нулю. При погружении пластины  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}$  в водный раствор анионного полиэлектролита (например,  $\text{GOx}$ ) отрицательно заряженные молекулы адсорбируются и удерживаются на поверхности слоя ПЭИ во многом благодаря электростатическому взаимодействию. Это объясняет значительную разницу значений  $N_{\text{GOx}}$  при темновой адсорбции  $\text{GOx}$  на структуры на основе  $p\text{-Si}$  и  $n\text{-Si}$ .

При освещении происходит выпрямление энергетических зон за счет генерации электронно-дырочных пар и разделения их полем ОПЗ, в результате чего заряд поверхностных электронных состояний на границе раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  уменьшается. Для  $n\text{-Si}/\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}$  заряд ПЭС может стать нейтральным или положительным (в случае высокой интенсивности освещения). Это приводит к увеличению эффективного положительного заряда вблизи поверхности  $n\text{-Si}/\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}$ , увеличению электростатического взаимодействия с молекулами  $\text{GOx}$  и, как следствие, к увеличению  $N_{\text{GOx}}$  по сравнению с темновой адсорбцией. В случае освещения структуры  $p\text{-Si}/\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}$  поле ОПЗ способствует движению электронов к границе раздела  $p\text{-Si}/\text{SiO}_2$ , что приводит к уменьшению эффективного положительного заряда структуры  $p\text{-Si}/\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}$  вблизи границы раздела ПЭИ/ $\text{GOx}$ . Это приводит к уменьшению количества адсорбированных полианионных молекул  $\text{GOx}$  по сравнению с темновой адсорбцией. Относительное изменение  $N_{\text{GOx}}$  в этом случае меньше, чем при использовании  $n\text{-Si}/\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}$ , но абсолютная разница  $N_{\text{GOx}}$  при высоких уровнях освещенности примерно сравнивается.

Таким образом, изменение  $N_{\text{GOx}}$  при адсорбции  $\text{GOx}$  на  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  со слоем катионного полиэлектролита на поверхности связано в основном с процессами нейтрализации и перезарядки ПЭС на границах раздела структуры  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}$ , которые активируются освещением. Причем, поскольку освещение понижает количество адсорбированных молекул  $\text{GOx}$  на поверхности  $p\text{-Si}$  и увеличивает их число на поверхности  $n\text{-Si}$ , то подбором уровня освещения можно добиться одинаковой  $N_{\text{GOx}}$  на подложке, имеющей вдоль поверхности области  $n$ - и  $p$ -типов (из рис. 2 следует, что для исследований, представленных в этой статье, это уровень освещенности около  $10^3 \text{ lx}$ ). Без использования освещения закрепление молекул  $\text{GOx}$  на такой подложке будет происходить крайне неравномерно и „темновые“ концентрации молекул  $\text{GOx}$ , закрепленных над областями  $n\text{-Si}$  и  $p\text{-Si}$ , могут отличаться в 10–15 раз.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект № 16-08-00524\_a).

## Список литературы

- [1] *Prevo B.G., Hon E.W., Velez O.D.* // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 791–799.
- [2] *Herlogsson L., Crispin X., Robinson N.D.* et al. // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 97–101.
- [3] *Tokuhisa H., Hammond P.T.* // *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13 (11). P. 831–839.
- [4] *Jayant K.* et al. // *Phys. Rev. E.* 2013. V. 88. P. 012802.
- [5] *Garyfallou G.Z., de Smet L.C.P.M., Sudhölter E.J.R.* // *Sens. Actuators. B.* 2012. V. 168. P. 207–213.
- [6] *Iler R.K.* // *J. Colloid. Interf. Sci.* 1966. V. 21. P. 569.
- [7] *Decher G.* // *Science.* 1997. V. 277. P. 1232–1237.
- [8] *Маляр И.В., Santer S., Стецюра С.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2013. Т. 39. В. 14. С. 69–76.
- [9] *Malyar I.V., Gorin D.A., Santer S., Stetsyura S.V.* // *Langmuir.* 2013. V. 29 (52). P. 16058–16065.
- [10] *Стецюра С.В., Козловский А.В., Маляр И.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2015. Т. 41. В. 4. С. 24–32.
- [11] *Ohmi T.* // *Semicond. Int.* 1996. V. 19 (8). P. 2957–2964.
- [12] *Aue J., De Hosson J.Th.M.* // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71 (10). P. 1347–1349.
- [13] *Makky A.* et al. // *J. Mol. Recognit.* 2013. V. 26. P. 521–531.
- [14] *Lee G., Shin Y.H., Son J.Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 1634–1635.