

05;06;07;12

## Твердотельные структуры с пленками биоорганических материалов на кремнии

© Е.А. Тутов

Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия  
email: tutov\_ea@mail.ru

(Поступило в Редацию 4 марта 2011 г.)

Методами импедансной спектроскопии и высокочастотных вольт-фарадных характеристик исследованы электрофизические параметры гетероструктур овальбумин/кремний и прополис/кремний в условиях сорбции паров воды.

### Введение

Создание и исследование гетеропереходов на основе неорганических полупроводников и материалов биологического происхождения относятся к актуальным направлениям современного материаловедения [1]. Некоторые природные композиционные материалы (прополис [2–5], камедь [6], терпетин [7]), а также разные белки [8,9] могут представлять интерес для оптоэлектронных устройств и биосенсоров [10–13].

Для подобных гетерогенных систем характерен смешанный электронно-ионный механизм проводимости, поэтому большое значение приобретает анализ активной и реактивной составляющих проводимости в широком диапазоне частот переменного электрического поля — анализ, имеющий достаточно длительную историю [14]. В исследовании сенсорных гетероструктур методика высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВЧ ВФХ) зарекомендовала себя как удобный и информативный инструмент [5,15].

Изучение сорбции паров воды полимерами естественного и искусственного происхождения [16] имеет фундаментальный и прикладной аспекты. Исследования дегидратации биологических жидкостей, содержащих белковую компоненту [17–22], привели к разработке методик медицинской диагностики и экспертизы лекарственных средств.

Отсутствие в литературе систематических сведений об оптических и электрофизических свойствах таких материалов и структур определяет актуальность их изучения и поиска новых функциональных возможностей. В целях дальнейшего развития представлений о перспективах и проблемах интеграции биоорганических материалов с устройствами твердотельной электроники (и прежде всего кремниевой) в настоящей работе представлены электрофизические и сорбционные характеристики гетероструктур овальбумин/кремний и прополис/кремний.

### Методика эксперимента

Пленки альбумина яичного (овальбумина) толщиной 10–20  $\mu\text{m}$ , сформированные на полированных пластинах монокристаллического кремния *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 0.3  $\Omega \cdot \text{cm}$ , обладали хорошей адгезией к поверхности подложки. Растровая микрофотография (электронный микроскоп JEOL-6380LV) поверхности пленки показана на рис. 1. Пленки прополиса толщиной 20–30  $\mu\text{m}$  были получены из 20%-ного спиртового раствора на таком же кремнии и также обладали хорошей адгезией к его поверхности. Несмотря на сложный химический состав (более трехсот компонентов), пленки прополиса проявляют свойства полупроводникового материала с оптической шириной запрещенной зоны  $\sim 3 \text{ eV}$  и рентгеноструктурным данным работы [23] могут иметь кристаллическую структуру. Растровая микрофотография поверхности пленки прополиса на кремнии показана на рис. 2.

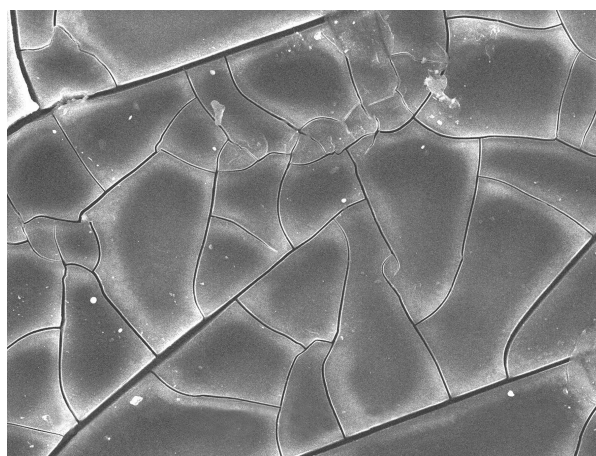


Рис. 1. Растровая микрофотография поверхности пленки альбумина на кремнии.

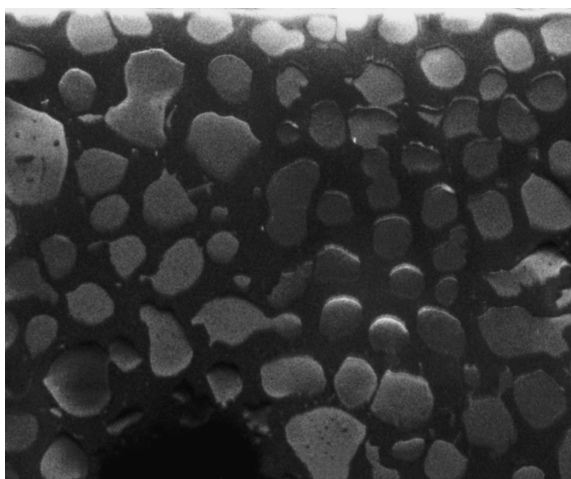


Рис. 2. Растровая микрофотография поверхности пленки прополиса на кремнии.

Частотную зависимость электрофизических характеристик структур In-Ga/альбумин/Si и In-Ga/прополис/Si изучали в диапазоне 12–100 kHz с помощью LCR-метра Goodwill, модель 819. ВЧ ВФХ измеряли на частоте 1 MHz с помощью измерителя иммитансов E7-12. В качестве затворного и базового электродов площадью  $\sim 1 \text{ mm}^2$  использовали In-Ga-эвтектику. В отличие от работы [8], в которой исследовались характеристики структур со слоем белка в жидком состоянии, измеряли параметры структур с пленкой альбумина в твердом состоянии.

Естественный оксидный слой с кремниевой подложки не удалялся, что способствовало достаточно высокому качеству гетерограницы полупроводник/диэлектрик в формируемых структурах.

Исследуемый образец помещался в герметичную измерительную ячейку, для удаления паров воды из которой использовали осушитель с силикагелем марки ШСМ. Остаточное давление паров воды считали соответствующим условному значению нулевой относительной влажности. Требуемые значения относительной влажности воздуха  $p/p_s$  задавали с использованием солевых гигростатов [24]. При влажности свыше 90% наблюдалась некоторая нестабильность электрофизических характеристик исследованных структур с пленками альбумина. Время установления стационарных состояний при сорбционно-десорбционных процессах для структур с пленками прополиса составляло порядка 1 h. Все измерения проведены при температуре 295 K.

## Результаты и их обсуждение

Частотная зависимость емкости конденсаторных структур с пленками альбумина является монотонной и бесструктурной, систематически возрастающей

с повышением относительной влажности окружающего воздуха и уменьшением частоты измерительного сигнала (рис. 3). ВЧ ВФХ конденсаторной структуры с пленкой альбумина (рис. 4) имеют вид, типичный для структур металл–диэлектрик–полупроводник, и свидетельствуют о невысоких значениях плотности поверхностных состояний и поверхностного заряда гетерограницы белок–кремний, существенно не изменяющихся при сорбции паров воды. Зависимость емкости этой структуры при обогащающем напряжении смещения от относительной влажности воздуха качественно отражает вид изотермы сорбции паров воды биополимерами [16].

На частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для альбумина наблюдается максимум, величина и положение которого зависят от относительной влажности, что аналогично поведению гидратированного лизоцима [9].

Кинетика установления равновесных значений емкости на частоте 1 MHz (рис. 5) при изменении от-

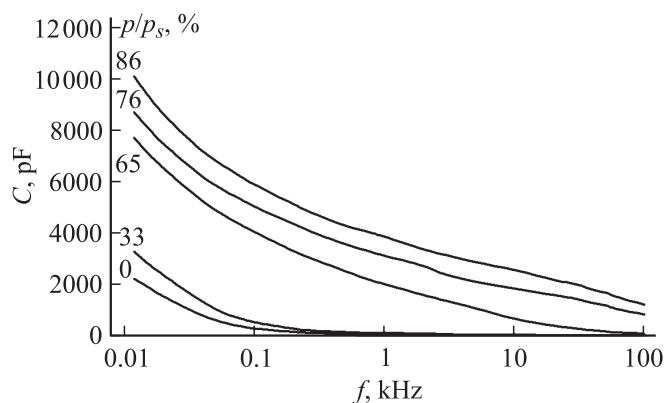


Рис. 3. Частотная зависимость емкости структуры In-Ga/альбумин/Si при различных значениях относительной влажности воздуха  $p/p_s$ .

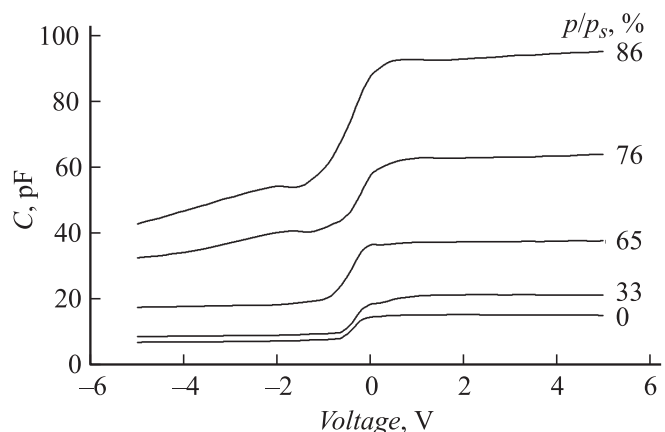
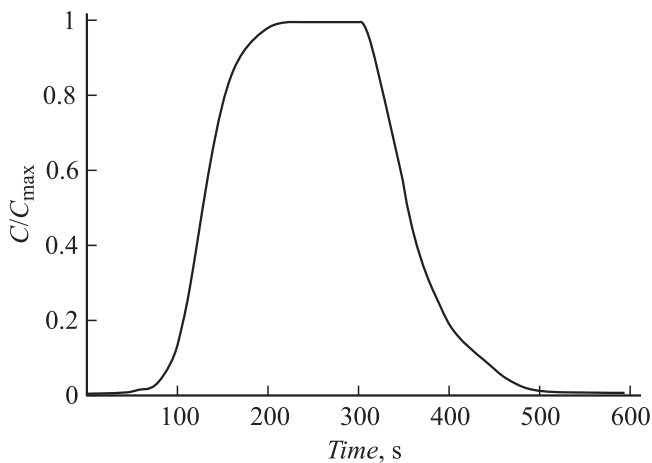
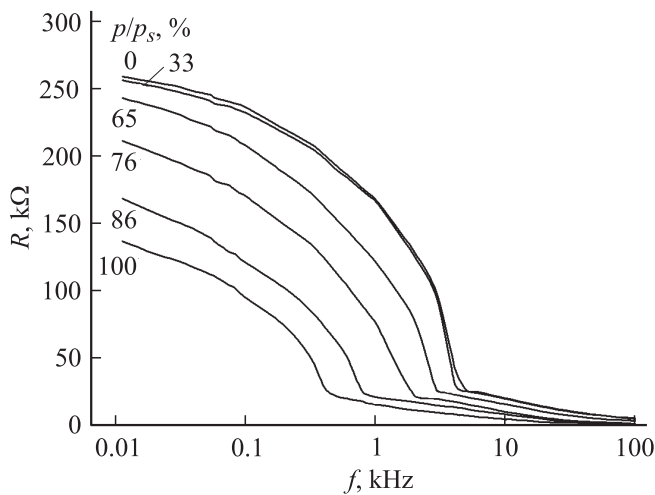


Рис. 4. Высоочастотные вольт-фарадные характеристики структуры In-Ga/альбумин/n-Si и ее изменение при вариации относительной влажности воздуха  $p/p_s$ .



**Рис. 5.** Кинетика сорбции/десорбции паров воды для структуры In-Ga/альбумин/n-Si.



**Рис. 6.** Частотные зависимости сопротивления структуры прополис/Si при различных значениях относительной влажности воздуха  $p/p_s$ .

носительной влажности воздуха в диапазоне 0–100% значительно выше, чем на более низких частотах, что позволяет использовать изученную структуру в качестве биосенсора парциального давления паров воды.

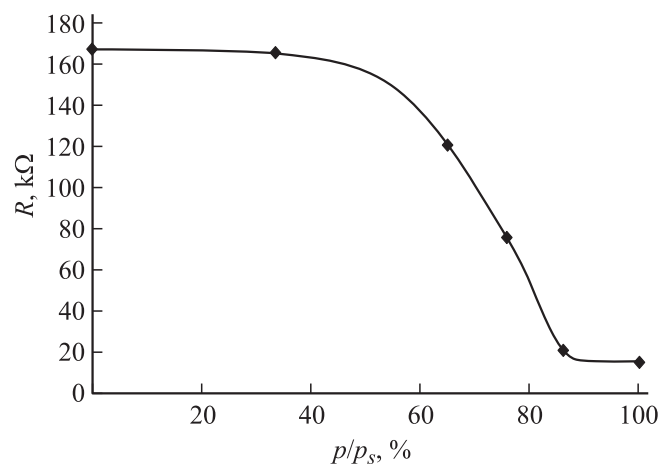
Частотная зависимость емкости конденсаторных структур с пленками прополиса в условиях вариации относительной влажности окружающего воздуха является аналогичной показанной на рис. 3. Напротив, на частотной зависимости сопротивления (рис. 6) выделяются два участка с различным характером проводимости, что имеет место как для нормально-сухих пленок прополиса, так и для гидратированных. Возможно, это является следствием гетерогенного строения пленки прополиса, представляющего собой твердофазную эмульсию. Для пленок альбумина подобное поведение сопротивления является гораздо менее выраженным.

Увеличение количества сорбированных прополисом паров воды, приводящее к росту его эффективной диэлектрической проницаемости и емкости, также сопровождается систематическим сдвигом точки смены преобладающего механизма проводимости в сторону низких частот. Аналогичную закономерность демонстрирует и частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь, на которой соответствующий максимум релаксационного процесса сдвигается в низкочастотную область при гидратации прополиса [5]. Возможным объяснением такого поведения может быть как „утяжеление“ осциллятора, так и увеличение его характеристических размеров при набухании прополиса, что достаточно типично для полимерных материалов.

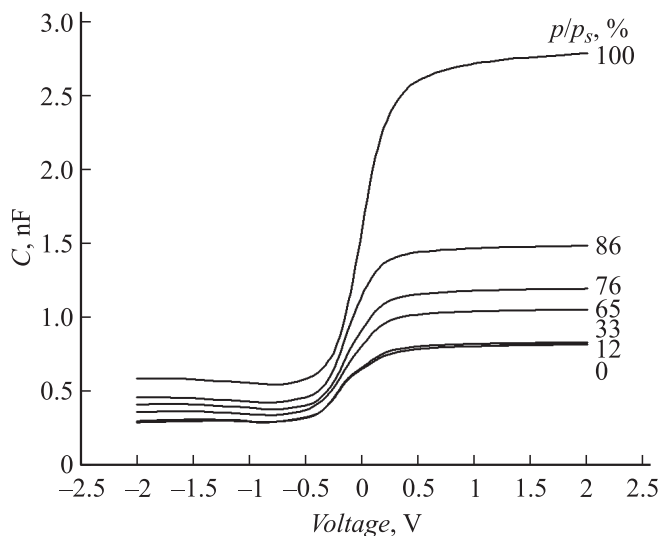
На зависимости импеданса структуры от относительной влажности (рис. 7) можно выделить участок относительно высокого сопротивления в области значений относительной влажности  $0 \leq p/p_s \leq 0.6$  и достаточно резкий переход к области относительно низкого сопротивления при  $0.8 \leq p/p_s \leq 1$ . Такое поведение может быть связано с перколяционным механизмом проводимости [25] гидратированных пленок прополиса.

ВЧ ВФХ конденсаторной структуры с пленкой прополиса (рис. 8) также имеют типичный для структур металл–диэлектрик–полупроводник вид, невысокие значения плотности поверхностных состояний и поверхностного заряда гетерограницы прополис–кремний, существенно не изменяющиеся при сорбции паров воды. Аналогично выглядят и вольт-сименсные характеристики. Зависимость емкости этой структуры при обогащающем напряжении смещения (+1 V) от относительной влажности (рис. 9) качественно отражает вид изотермы сорбции паров воды биополимерами.

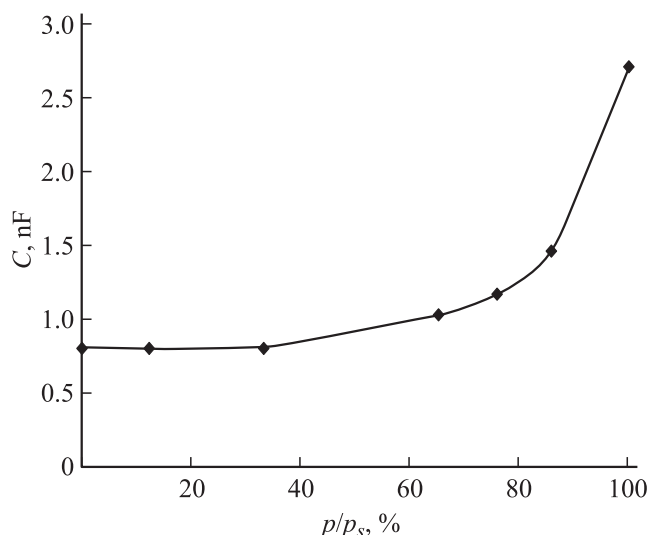
Молекулы воды могут проникать в пленку прополиса и при невысоких значениях влажности благодаря малым размерам и большому дипольному моменту. Они располагаются вблизи наиболее доступных полярных



**Рис. 7.** Зависимость сопротивления структуры прополис/Si на частоте 1 kHz от относительной влажности воздуха  $p/p_s$ .



**Рис. 8.** Высоочастотные вольт-фарадные характеристики структуры In-Ga/прополис/n-Si и ее изменение при вариации относительной влажности.



**Рис. 9.** Зависимость высокоочастотной емкости структуры In-Ga/прополис/n-Si от относительной влажности воздуха.

групп и экранируют связанные с ними электрические поля, способствуя пластификации биополимера. С ростом поглощения воды в прополисе возникают новые абсорбционные центры и увеличивается их доступность.

В отличие от ароматических полиамидов, содержащих сульфатные ионогенные группы [15], для пленок прополиса не обнаружено резкого влияния частоты измерительного сигнала на величину и время установления стационарных значений емкости при изменении влажности.

Оценка величины эффективной диэлектрической проницаемости пленок прополиса по результатам измерений емкости дает значительно завышенные значения

в связи с тем, что реальная толщина собственно диэлектрического слоя в конденсаторной структуре может быть существенно меньше общей толщины пленки. Аналогичное предположение о расслоении пленок терпентина на высокоомную и низкоомную области в процессе их полимеризации на поверхности полупроводников было высказано авторами работы [26] для объяснения наблюдаемых электрофизических характеристик твердотельных структур с пленками биоорганического материала.

## Заключение

Таким образом, электрофизические характеристики полученных из спиртового раствора пленок прополиса на кремнии слабо зависят от относительной влажности окружающего воздуха до  $\sim 60\%$ . При значениях  $p/p_s > 80\%$  сорбция паров воды может приводить к перколяционному механизму их проводимости и росту диэлектрической проницаемости. Высокая проводимость гидратированной пленки прополиса сопровождается растеканием заряда и возрастанием эффективной площади затворного электрода, что осложняет количественную интерпретацию емкостных измерений.

Впервые исследованные методами импедансной спектроскопии и ВЧ ВФХ электрофизические параметры гетероструктуры альбумин/Si в условиях сорбции паров воды показали ее перспективность в качестве биосенсора влажности, тем более что вариацией кинетических условий дегидратации альбумина возможно получение большого разнообразия формирующихся структур пленок белка [19].

## Список литературы

- [1] Алферов Ж.И. // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 1. С. 3–18.
- [2] Драпак С.И., Драпак И.Т., Ковалюк З.Д. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 136–137.
- [3] Драпак С.И. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 8. С. 74–78.
- [4] Драпак С.И., Гаврилюк С.В., Каминский В.М., Ковалюк З.Д. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 9. С. 112–119.
- [5] Тутов Е.А., Тутов А.Е., Бутусов И.Ю., Илюшина Т.Н., Рудакова Л.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 296–300.
- [6] Драпак С.И., Ковалюк З.Д. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 9. С. 76–80.
- [7] Драпак С.И., Драпак И.Т., Ковалюк З.Д. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 6. С. 114–116.
- [8] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шунт В.Х. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 2. С. 114–117.
- [9] Рашкович Л.Н., Смирнов В.А., Петрова Е.В. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 4. С. 608–613.
- [10] Biosensors: a practical approach. / Ed. by A.E.G. Cass. Oxford Press, 1990. 271 p.
- [11] Биосенсоры: основы и приложения. Пер. с англ. под ред. Э. Тернера, И. Карубе, Дж. Уилсона. М.: Мир, 1992. 614 с.
- [12] Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. М.: Технофера, 2005. 336 с.

- [13] *Карякин А.А.* // Нано- и микросистемная техника. 2001. № 8. С. 3–18.
- [14] *Седунов Б.И., Франк-Каменецкий Д.А.* // УФН. 1963. Т. LXXIX. Вып. 4. С. 617–639.
- [15] *Тутов Е.А., Бормонтов Е.Н., Павленко М.Н., Нетесова Г.А., Тутов Е.Е.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 8. С. 85–89.
- [16] Вода в полимерах. / Под ред. С.М. Роуланда. М.: Мир, 1984. 555 с.
- [17] *Савина Л.В.* Кристаллоскопические структуры сыворотки крови здорового и больного человека. Краснодар: Сов. Кубань, 1999. 96 с.
- [18] *Шабалин В.Н., Шатохина С.Н.* Морфология биологических жидкостей человека. М.: Хризостом, 2001. 303 с.
- [19] *Рапис Е.* Белок и жизнь (самосборка и симметрия наноструктур белка). Иерусалим. М.: МИЛТА–ПКП ГИТ, 2002. 257 с.
- [20] *Тарасевич Ю.Ю.* // УФН. 2004. Т. 174. № 7. С. 779–790.
- [21] *Яхно Т.А., Яхно В.Г.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 133–141.
- [22] *Яхно Т.А., Санин А.Г., Васса С.В., Falcione F., Санина О.А., Казаков В.В., Яхно В.Г.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 10. С. 22–29.
- [23] *Драпак С.И., Бахтинов А.П., Гаврилюк С.В., Прилуцкий Ю.И., Ковалюк З.Д.* // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 8. С. 1515–1517.
- [24] *Фрайден Дж.* Современные датчики. Справочник. М.: Техносфера, 2006. 592 с.
- [25] *Тарасевич Ю.Ю.* Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Едиториал УРСС, 2002. 112 с.
- [26] *Драпак С.И., Ковалюк З.Д.* // Письма ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 6. С. 73–78.