

06;13

## **Влияние освещения на параметры полимерного покрытия, осаждаемого из раствора на полупроводниковую подложку**

© *И.В. Маляр, S. Santer, С.В. Стецюра*

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
Саратов, Россия

Potsdam University, 14476 Potsdam-Golm, Germany

E-mail: imalyar@yandex.ru

*Поступило в Редакцию 1 марта 2013 г.*

Обнаружено и исследовано влияние освещения на толщину и шероховатость монослоев из поликатионных молекул полиэтиленimina, осаждаемых из раствора на кремниевые подложки. Освещение с длиной волны из области собственного поглощения подложки во время адсорбции полиэтиленimina приводило одновременно к снижению шероховатости и интегральной толщины органического покрытия на кремниевых подложках с электронным и дырочным типами проводимости.

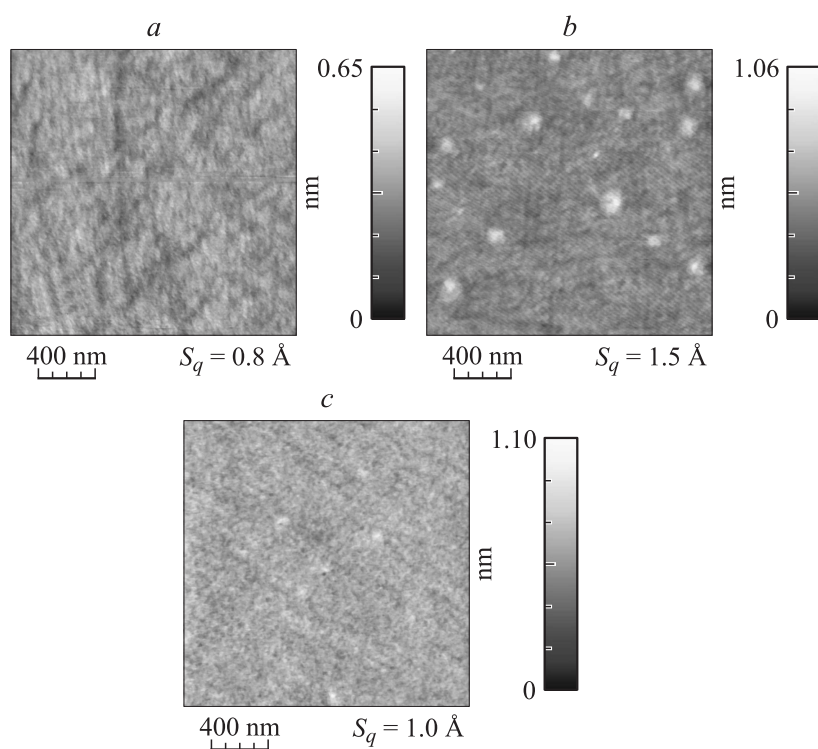
Гибридные структуры на основе „неорганический полупроводник–органическое покрытие“ интенсивно исследуются в последнее десятилетие и находят свое применение для электронных устройств [1], фотопреобразователей [2] и сенсоров [3]. Среди органических материалов особое место занимают полимерные материалы, молекулы которых обладают в растворе эффективным зарядом, т.е. полиэлектролитные молекулы (ПЭМ). Наличие эффективного заряда, с одной стороны, позволяет создавать мультислойные покрытия путем чередования слоев молекул с разным знаком заряда [4,5], а с другой — делает их интересными для модификации электрофизических свойств полупроводников [6–8]. Сложная химическая структура ПЭМ приводит к тому, что на их осаждение из раствора влияет целый ряд параметров: их молекулярная масса, концентрация в растворе, ионная сила раствора, кислотность, температура, а также свойства подложки, в частности, заряд поверхности. В результате, молекулы при осаждении могут

иметь различную конформацию, что отражается на толщине слоя, кинетике его осаждения и т.д. [9]. Для создания воспроизводимых и чувствительных электронных устройств необходимо добиться максимальной однородности осажденного покрытия по толщине, плотности и электрофизическим характеристикам на заданном участке поверхности полупроводникового датчика. Поэтому целью данной работы является установление зависимости изменения параметров полиэлектrolитного покрытия от освещения кремниевой подложки в процессе адсорбции.

Для этого были выбраны коммерческие кремниевые подложки с электронным и дырочным типами проводимости, шероховатостью лицевой (рабочей) стороны менее 0.1 nm (рис. 1, а), кристаллографическими ориентациями (100) и (111) и концентрацией основных носителей заряда  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Подложки обрабатывались в течение 15 min в перекисно-аммиачном растворе  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 4$  при  $75^\circ\text{C}$ . Такая обработка приводит к удалению органических загрязнений и активизации отрицательно заряженных ОН-групп на поверхности [10]. После этого следовали промывка в течение 20 min в деионизованной воде с удельным сопротивлением  $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  и сушка в потоке сухого азота.

В качестве полиэлектrolита был выбран полиэтиленимин (ПЭИ)  $(-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}-)_x$  с молекулярной массой 25 kDa. Это катионный полиэлектrolит, растворимый в воде и обладающий высокими адсорбционными свойствами, часто используемый в качестве интерфейсного слоя при создании датчиков [11]. Наличие большого количества заряженных мономерных звеньев (порядка 600) позволяет молекуле в зависимости от внешних условий иметь различные конформации [12]. Для осаждения использовались растворы с концентрациями полиэлектrolита в деионизованной воде 1 mg/ml. Время осаждения варьировалось от 3 до 20 min. Времена и концентрации выбирались в соответствии со значениями, часто используемыми на практике и признанными оптимальными для создания однородного слоя [5,10]. После этого образцы промывались в деионизованной воде в течение 10 min и сушились в потоке сухого азота. Соблюдение технологического алгоритма позволило получать покрытия с воспроизводимыми параметрами, что подтверждалось измерениями полученных образцов с помощью эллипсометрии и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Для измерений толщины покрытий использовался эллипсометр Multiscop от Optrel (Германия) с He-Ne-лазером ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ). Ис-



**Рис. 1.** Изображения поверхности кремниевой подложки после перекисно-аммиачной обработки (*a*), подложки со слоем ПЭИ, осажденным в темноте (*b*) и при освещении (*c*), полученные с помощью атомно-силовой микроскопии.

ходя из показателей преломления исследуемых объектов (кремния со слоем естественного окисла толщиной около 2 nm, а также нанометровых органических покрытий), которые лежат в диапазоне 1.4–1.5, для измерений был выбран угол падения лазерного луча, равный  $70^\circ$ . Поскольку эта величина близка к углу Брюстера для данных материалов, это позволило повысить точность измерений. Также для повышения точности и достоверности результатов проводилась серия измерений подложек до и сразу после нанесения слоя ПЭИ. Значения толщин слоев находились путем решения прямой задачи эллипсометрии для

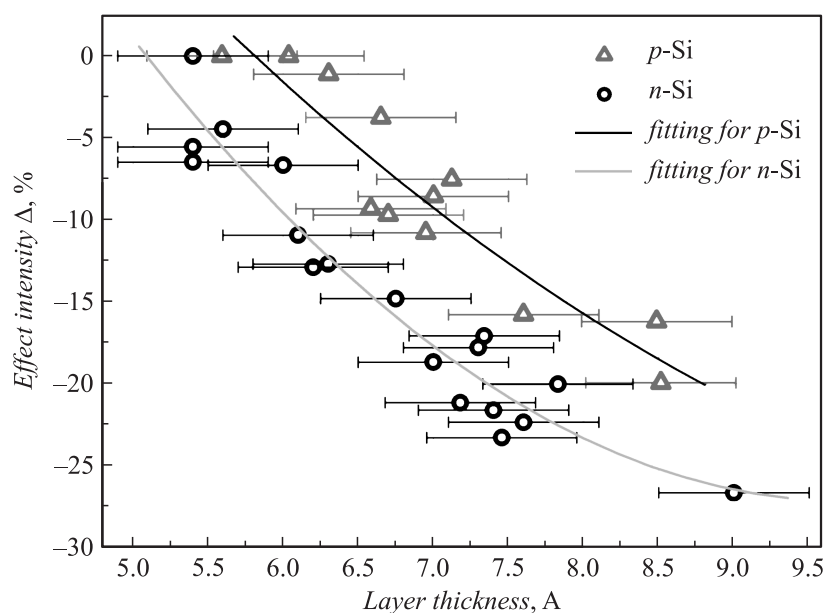
случая с двумя (воздух / оксид кремния / кремневая подложка) и тремя (воздух / слой полиэлектролита / оксид кремния / кремневая подложка) границами раздела. Для расчета использовались значения показателей преломления ( $n$ ) и экстинкции ( $k$ ): для кремния — 3.8858 и 0.02 соответственно; для оксида кремния — 1.4598 и 0; для воздуха — 1 и 0; для ПЭИ — 1.453 и 0 [8]. Рассчитанные значения толщин слоев усреднялись не менее чем для 3 измерений в различных точках (участках). Измерения показали, что максимальный разброс значений не превышал  $1\text{ \AA}$  на различных участках одного и того же образца. Это значение бралось в качестве доверительного интервала для измеренных значений усредненной толщины пленок ПЭИ, измеренной методом эллипсометрии.

Для АСМ-измерений использовалась зондовая нанолaborатория „NTGRA-Spectra“ (NT-MDT, Россия). Сканирование осуществлялось с частотой 0.3–0.5 Hz в полуконтактном режиме на воздухе с помощью кантилевера NSG11/Pt (NT-MDT) с платиновым напылением. Для статистического анализа полученных данных использовалось программное обеспечение WSxM 5.0 и Gwyddion 2.25.

В данной работе для управления осаждением ПЭИ было предложено освещать кремниевые подложки во время процесса осаждения, используя длину волны 442 nm и интенсивность излучения  $8\text{ mW/cm}^2$ , что должно было приводить к генерации в приповерхностном слое кремния неравновесных электронно-дырочных пар и изменению эффективного заряда поверхностных состояний. Для определения величины фотосорбционного эффекта (ФСЭ) полиэлектролита использовали формулу

$$\Delta = \frac{D_{ill} - D_d}{D_d} \cdot 100\%, \quad (1)$$

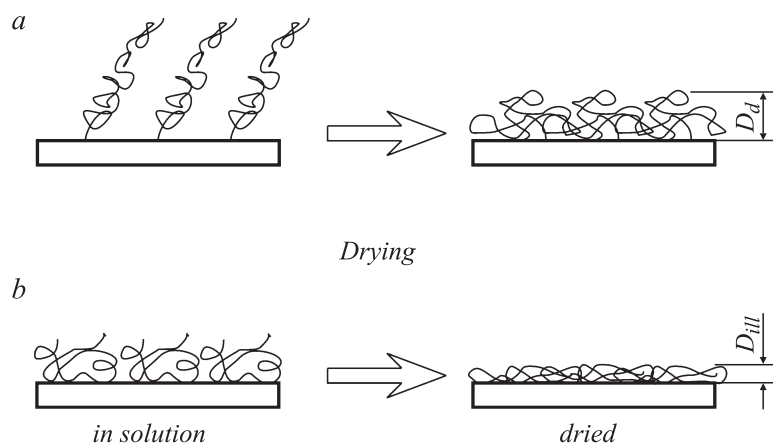
где  $D_{ill}$  и  $D_d$  — толщины адсорбированных слоев при освещении и в темноте соответственно. Для минимизации погрешностей вычисление величины эффекта проводилось для образцов, полученных во время одного эксперимента (осаждения), при этом один из образцов освещался. Было отмечено, что наблюдаемый ФСЭ полиэлектролита из раствора отличается от эффекта адсорбции из газовой фазы, описанного в [13,14], как по проявлениям, так, очевидно, и по механизмам, приводящим к изменениям параметров адсорбата. В теоретической работе [12] рассматривалось возможное влияние плотности поверхностного заряда подложки на толщину адсорбированного из раствора полиэлектролит-



**Рис. 2.** Относительное изменение толщины адсорбированного слоя ПЭИ при освещении в зависимости от толщины слоя, осажденного в темноте.

ного слоя, но при этом не рассматривалась возможность управления этим процессом с помощью освещения.

На рис. 2 представлена зависимость величины ФСЭ от толщины контрольного слоя, осажденного в темноте. Из представленных данных видно, что величина ФСЭ возрастает с толщиной осаждаемого темного слоя, а эффект всегда отрицателен, т.е. освещение приводит к снижению толщины вне зависимости от типа проводимости подложки, что нетипично для механизмов, описанных в [13,14]. Экспоненциальная аппроксимация экспериментальных данных на рис. 2 позволяет оценить величину темного слоя ПЭИ, при котором эффект будет нулевым. Таким образом, расчетная минимальная толщина слоя, при которой возможна регистрация фотосорбционного эффекта полиэлектролита, превышающего погрешность, составляет  $5.2 \pm 0.5 \text{ \AA}$  для *n*-Si и  $5.8 \pm 0.5 \text{ \AA}$  для *p*-Si.



**Рис. 3.** Схематические изображения изменения конформации полиэлектролитных молекул в растворе и высушенном состоянии при низкой (a) и высокой (b) плотностях поверхностного заряда подложки, соответствующих случаю осаждения в темноте и при освещении.

Поскольку эллипсометрия позволяет получать лишь интегральные по площади значения, усредняя нанометровые флуктуации толщины на измеряемом участке, понять механизмы наблюдаемого ФСЭ возможно, исследовав морфологию с помощью АСМ. На рис. 1 представлены АСМ-изображения подложек *p*-Si после перекисно-аммиачной обработки (a), со слоем ПЭИ, осажденным в темноте (b) и при освещении (c). Кроме того, указаны значения среднеквадратической шероховатости поверхности. Из представленных данных видно, что осаждение слоя ПЭИ приводит к образованию на поверхности скоплений (белые пятна): 100–200 nm в диаметре и 1 nm высотой в случае осаждения в темноте и менее 50 nm в диаметре и 0.5 nm высотой в случае осаждения на свету. Образование скоплений приводит к росту шероховатости поверхности по сравнению с поверхностью „чистого“ Si: почти в 2 раза при осаждении ПЭИ в темноте и на 25% при осаждении на свету. Аналогичные результаты наблюдались и для подложек *n*-Si.

Сопоставление данных эллипсометрии и АСМ позволило предположить следующий механизм фотосорбционного эффекта полиэлектролита, воспользовавшись гипотезой, высказанной в [12]. При осаждении

ПЭМ могут иметь до 4 различных конформаций в зависимости от плотности поверхностного заряда, а для большинства полиэлектролитов и подложек характерны два случая: молекулы закреплены на поверхности концами и имеют вытянутую форму в растворе (рис. 3, *a*) или молекулы лежат в плоскости сильно заряженной поверхности подложки (рис. 3, *b*). Для первого случая будет характерна большая толщина и шероховатость покрытия. Освещение кремниевых подложек светом с длиной волны из области собственного поглощения во время адсорбции ПЭИ приводит к генерации в них неравновесных электронно-дырочных пар, которые разделялись электрическим полем, причем электроны туннелировали сквозь слой естественного окисла кремния к границе раздела „оксид кремния–полиэлектролит“ благодаря нескомпенсированному положительному заряду молекул ПЭИ, адсорбированных из раствора. Это можно расценивать как увеличение эффективного отрицательного заряда поверхности подложки, что приводило к изменению конформации осажденных молекул (рис. 3, *b*) и, как следствие, к изменению толщины и шероховатости органического слоя (рис. 1, *c*).

Таким образом, показана возможность управления толщиной и шероховатостью слоя катионного полиэлектролита (ПЭИ) на кремнии посредством освещения во время осаждения с длиной волны из области собственного поглощения кремния. Снижение шероховатости полиэлектролитных покрытий должно приводить к росту воспроизводимости и повышению однородности электрофизических свойств гибридных структур. Преимуществом предложенного метода также является возможность его совмещения со стандартными полупроводниковыми технологиями.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант № 11-08-00529-а).

## Список литературы

- [1] *Vilan A., Yaffe O., Biller A., Salomon A., Kahn A., Cahen D.* // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 140.
- [2] *Har-Lavan R., Ron I., Thieblemont F., Cahen D.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 043 308.
- [3] *Bai H., Shi G.* // Sensors. 2007. V. 7(3). P. 267.
- [4] *Decher G.* // Science. 1997. V. 277. N 5330. P. 1232.

- [5] *Yashchenok A.M., Gorin D.A.* et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 10 469.
- [6] *Akari S.* // *Langmuir.* 1997. V. 13. P. 4369.
- [7] *Malyar I.V., Gorin D.A., Stetsyura S.V., Santer S.* // *JEMS.* 2012. V. 41 (12). P. 3427.
- [8] *Malyar I.V., Gorin D.A., Stetsyura S.V.* // *Proc. SPIE 8700. International Conference Micro- and Nano-Electronics.* 2012. doi: 10.1117/12/2017068.
- [9] *Jayant K., Singh N.H., MacDiarmid A.G.* *Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications.* V. 1. American Scientific Publishers: Stevenson Ranch, 2002. P. 69–97.
- [10] *Gorin D.A., Yashchenok A.M.* et al. // *Langmuir.* 2009. V. 25(21). P. 12 529.
- [11] *Chang C.Y., Kang B.S.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92(23). P. 232 102.
- [12] *Dobrynin A.V., Rubinstein M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2005. V. 30. P. 1049.
- [13] *Бару В.Г., Волькенштейн Ф.Ф.* *Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников.* М.: Наука, 1978. 288 с.
- [14] *Foussekis M., Baski A.A., Reshchikov M.A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 162 116.