

06;11;12

Электрофизические свойства МДП-структур, содержащих наноразмерные пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе β -циклодекстрина

© А.М. Яценко, Д.А. Горин, К.Е. Панкин, А.А. Невешкин, М.А. Гецьман,
Б.Н. Климов, С.Н. Штыков

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, Россия
e-mail: GorinDA@info.sgu.ru

(Поступило в Редакцию 11 марта 2005 г.)

Приведены результаты исследования смешанных монослоев циклодекстринфенантрен на границе раздела вода–воздух. Определены условия формирования пленок Ленгмюра–Блоджетт на монокристаллических подложках, получены структуры алюминий–пленка Ленгмюра–Блоджетт — монокристаллический кремний (*n*-Si) и исследованы их свойства методами вольт-амперных и люкс-амперных характеристик. Установлено влияние условий нанесения пленки Ленгмюра–Блоджетт и ее толщины на электрофизические и фотоэлектрические характеристики изучаемых гетероструктур.

PACS: 73.61.-г

Введение

Сочетание традиционных полупроводниковых материалов и органических объектов, а также изучение их свойств представляет собой фундаментальное направление в современной молекулярной электронике [1–7]. Несмотря на все многообразие способов получения контактов классический полупроводник–органическое вещество, перспективным направлением в формировании структур органических соединений является использование технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [7–11]. Технология ЛБ во многих случаях универсальна, она основана на принципе послойного переноса мономолекулярных слоев органических веществ с поверхности водной субфазы на твердую подложку и позволяет формировать структуры органических молекул определенного состава, заданной структуры, степени упорядоченности и топологии [12,13].

Одним из объектов для создания пленок ЛБ, имеющих наиболее перспективное направление при конструировании химических сенсоров и датчиков, являются дифильные циклодекстрины (ЦД). Циклодекстрины — класс циклических олигосахаридов, построенных из остатков *D*(+)-глюкопиранозы, соединенных между собой 1,4- α -гликозидными связями. Таких остатков в молекуле может быть шесть и более (рис. 1). Циклодекстрины являются единственными природными низкомолекулярными соединениями, единичные молекулы которых обладают трехмерной полостью. Благодаря ее наличию ЦД обладают уникальной способностью к образованию комплексов включения с молекулами и ионами органической и неорганической природы [14].

В настоящей работе исследованы некоторые электрофизические и оптические свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) на основе циклодекстрина в комплексе с фенантrenom, в структуре контакт алюминий — мо-

нокристаллический кремний *n*-типа. Фенантрен (рис. 2) относится к классу полициклических ароматических углеводородов, нерастворимых в воде и способных взаимодействовать с молекулами ЦД с образованием комплексов включения [15–16]. Свойства получившегося комплекса можно использовать для создания чувствительных элементов химических сенсоров и датчиков.

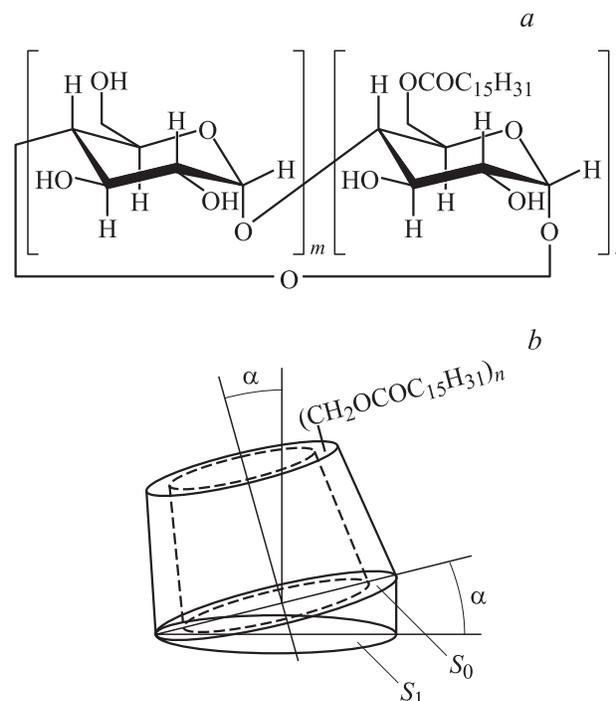


Рис. 1. Дифильные β -циклодекстрины. *a* — структурная формула ЦД-1 ($m = 6$, $n = 1$), ЦД-3 ($m = 4$, $n = 3$), ЦД-5 ($m = 2$, $n = 5$), *b* — пространственная модель.

Материалы и методы

Объектами для получения пленочных покрытий явились алкилированные производные β -циклодекстрина с тремя привитыми алкильными цепями $C_{15}H_{31}$ (β -ЦД-3) с фенантреном в соотношении (1 : 1).

Формирование монослоев, а также их перенос методом Ленгмюра–Блоджетт осуществляли на модернизированной установке УНМ-2 (МНПО „НИОПИК“, Россия), оснащенной весами Вильгельми [17]. В качестве субфазы использовали дистиллированную воду.

Перенос пленок на полупроводниковую подложку производили из водной субфазы. Для этого твердую подложку погружали в субфазу до формирования монослоя дифильного β -ЦД, который вносили на поверхность в виде раствора с концентрацией 5×10^{-4} М в бинарном легколетучем растворителе хлороформ: диметилформамид (ДМФА) (1 : 1 по объему). Далее формировали монослой, поджимая его до необходимой величины поверхностного давления с помощью подвижного барьера. Затем переносили первый монослой извлечением твердой подложки из объема субфазы. В качестве подложек использовали пластины монокристаллического кремния (КЭФ-5 и [111], n -тип, $d = 400 \mu\text{m}$, $\rho = 50 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$), предварительно обработанные кипячением в четыреххлористом углероде. Непосредственно перед нанесением пленки ЛБ пластины дополнительно выдерживали в водном растворе фтористоводородной кислоты для удаления пленки оксида кремния.

На первой стадии осуществляли перенос практически на всю поверхность подложки (формирование зоны I, содержащей N_1 монослоев). На второй стадии перенос монослоев осуществляли на часть подложки с меньшей площадью (формирование зоны II, содержащей $N_1 + N_2$ монослоев), рис. 3, а.

Для получения контактов использовали метод термического испарения алюминия в вакууме. В результате были получены образцы, структура и топология контактов (рис. 3, б). Образец № 1 содержал 32 точки для измерений, каждая точка пронумерована (как элемент матрицы), и 3 зоны (1-я зона: ряд точек 1–3 без пленки, 2-я зона: ряд точек 4–6 — 19 монослоев, 3-я зона: ряд точек 7–9 — 57 монослоев). Образец № 2 содержал 18

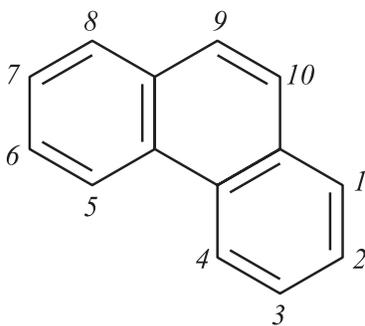


Рис. 2. Структурная формула фенантрена.

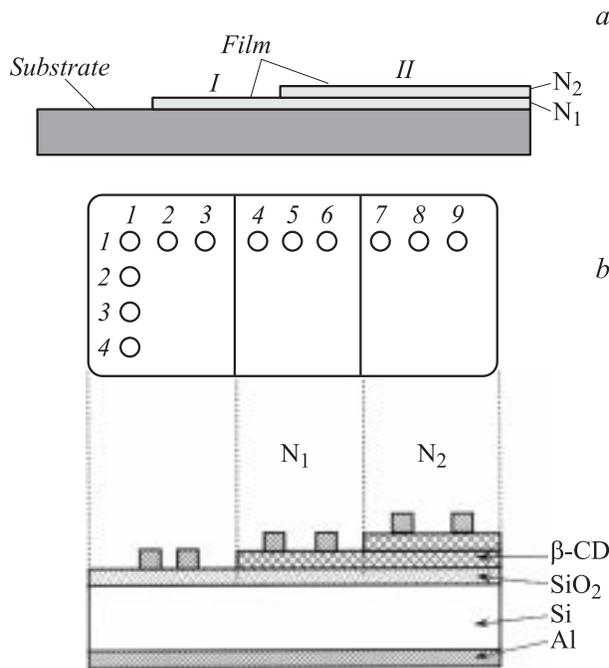


Рис. 3. Структура исследуемых образцов. а — нанесение монослоев; б — структура с контактами.

точек для измерений и 2 зоны (1-я зона: ряд точек 1–2 без пленки, 2-я зона: ряд точек 3–5 — 31 монослой).

Оптические параметры и толщину слоев пленок ЛБ β -ЦД-3: фенантрен на монокристаллическом кремнии определяли методом эллипсометрии. Измерения поляризационных углов Ψ , Δ проводили с использованием нуль-эллипсометра ЛЭФ-3М (длина волны 632.8 nm) на воздухе при углах падения 60 и 70°. По экспериментально полученным поляризационным углам Ψ и Δ на основе Ψ - Δ -номограмм, рассчитанных с использованием модели „однослойная, изотропная, не поглощающая пленка–поглощающая изотропная подложка“, определяли показатель преломления n и толщину пленки d [18]. Расчет и построение номограмм проводили по разработанной в среде MATLAB программе. Показатель преломления n подложки каждого образца также определяли эллипсометрически и использовали его значение при расчетах показателя преломления и толщины ПЛБ [19].

Эксперимент и его результаты

На рис. 4 представлены изотермы сжатия индивидуального монослоя β -ЦД-3 и смешанного монослоя β -ЦД-3-фенантрен в соотношении (1 : 1). Отмечено, что при определенном поверхностном давлении (для β -ЦД-3 более 40 mN/m, для β -ЦД-3: фенантрен более 43 mN/m) на изотермах наблюдается плато [20]. Такая особенность, возможно, объясняется образованием бислойной структуры на поверхности вода–воздух [20]. Площадь, занимаемая одной молекулой β -ЦД-3 в конденсирован-

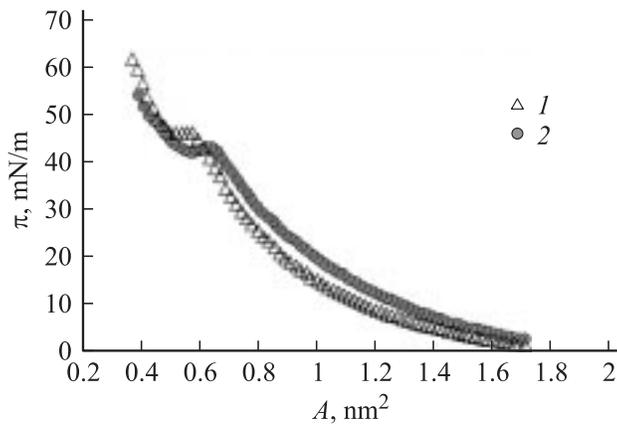


Рис. 4. Изотермы сжатия молекул β-циклодекстрина. 1 — β-ЦД-3, 2 — β-ЦД-3:фенантрен.

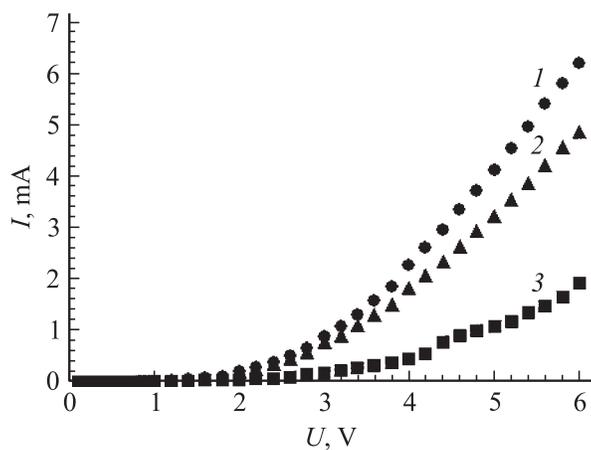


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики МДП-структур (металл–диэлектрик–полупроводник). 1 — без пленки ЛБ; 2 — 19 монослоев, 3 — 57 монослоев.

ном состоянии, полученная экстраполяцией начального участка π - A -диаграммы на ось абсцисс, составила до плато 1.01, после плато 0.77 nm², для молекулы β-ЦД-3:фенантрен до плато 1.16, после плато 1.14 nm² соответственно. Увеличение предельной площади может быть обусловлено тем, что введение второго компонента приводит к разрыхлению монослоя, поскольку молекулы фенантрена могут встраиваться не только в полость циклодекстрина, но и в межмолекулярное пространство.

Величина показателя преломления n и толщина d ПЛБ β-ЦД-3:фенантрен, приходящаяся на один монослой, составили 1.44 и 2 nm соответственно; эти значения несколько отличаются от параметров исходной пленки ЛБ β-ЦД-3, для которых показатель преломления составлял 1.46, а толщина — 2.6 nm. Таким образом, предположение об уменьшении плотности монослоя подтверждается результатами эллипсометрических исследований.

Изучение электрофизических свойств проводили методом измерения вольт-амперных характеристик структур металл–пленка ЛБ на основе β-ЦД-3:фенантрен–полупроводник. Были получены вольт-амперные характеристики для участков, не содержащих пленку ЛБ и содержащих пленку ЛБ различным числом монослоев (рис. 5). Замечено, что зависимость $I(U)$ в зонах с ПЛБ β-ЦД:фенантрен, нанесенными на n -Si, сдвинуты в сторону положительных потенциалов. Полученные зависимости $I(U)$ и их вид можно интерпретировать в рамках механизма токопереноса, согласно которому в многослойных ПЛБ при небольших электрических полях наблюдается омическая электропроводность, объясняемая комбинацией двух процессов: туннелирование через потенциальный барьер, созданный алькильными цепями молекул, и термически активированного прыжкового переноса в плоскостях концевых групп амфифильных молекул, что согласуется с результатами работ [21,22].

Линейная часть зависимостей $I(U)$ структур при прямом смещении использована для расчета сопротивления. Анализ результатов, представленных в таблице, позволяет сделать вывод о том, что увеличение значения сопротивления происходит с ростом числа переносимых монослоев.

Определенно эффективное значение высоты потенциального барьера в координатах $\ln(I/S)$ от $(U)^{1/2}$ по экстраполяции прямолинейного участка до пересечения его с осью ординат. Расчет проводили по формуле

$$\Phi = \frac{kT}{q} \ln(A^{**}T^2 \pm \Delta),$$

где эффективная постоянная Ричардсона — $A^{**} = 120 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ [23]. Среднее значение высоты потенциального барьера составило $0.64 \pm 0.02 \text{ eV}$, что меньше по сравнению с табличным значением для контакта алюминий– n -Si $0.72 \pm 0.02 \text{ eV}$ [23]. Таким образом, нанесение пленки снижает высоту потенциального барьера.

Фотоэлектрические свойства образцов изучали на основе анализа экспериментальных зависимостей фототока короткого замыкания от освещенности, из которых видно (рис. 6), что увеличение толщины пленки ведет к уменьшению тока короткого замыкания и находится в хорошем соответствии с литературными данными [24]. Рост тока наблюдается до значения 500 lx, далее зависимость выходит на насыщение, и наибольший рост тока

Влияние толщины пленки на сопротивление МДП-структур

Число слоев	$d_{film}, \text{ nm}$	R_{av}, Ω
Без ПЛБ	4	598
19	38	645
31	62	1088
57	114	1483

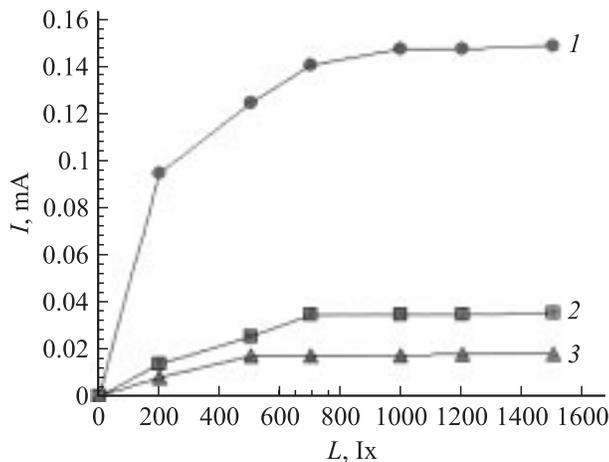


Рис. 6. Люкс-амперные характеристики МДП-структур. 1 — без пленки ЛБ, 2 — 19 слоев, 3 — 31 слоев.

наблюдается для образцов с отсутствием пленки (по сравнению с областью в 19 слоев он больше на порядок).

Заключение

1. Введение фенантрена в полость ЦД влияет на свойства монослоев и пленок ЛБ на основе β -ЦД-3, а именно приводит к увеличению предельной площади на молекулу, уменьшению показателя преломления и толщины, приходящейся на один монослой.

2. Установлено влияние количества монослоев в пленке ЛБ на электрофизические и фотоэлектрические свойства структур алюминий–пленка Ленгмюра–Блоджетт на основе β -ЦД–монокристаллический кремний n -типа, которое приводит к увеличению темнового сопротивления структуры и уменьшению тока короткого замыкания при освещении.

Авторы выражают благодарность М.К. Грачеву и Г.И. Курочкиной (Московский государственный педагогический университет) за предоставленные для исследования образцы дифильных β -циклодекстринов, а также Д.И. Биленко, В.П. Полянской и Т.Е. Мельниковой за предоставленную возможность измерений на эллипсометре ЛЭФ-3М и консультации.

Список литературы

- [1] Плотников Г.С., Зайцев В.Б. Физические основы молекулярной электроники. М.: Физ. ф-т МГУ, 2000. 164 с.
- [2] Корзо В.Ф., Черняев В.Н. Диэлектрические пленки в микроэлектронике. М.: Энергия, 1987. 366 с.
- [3] Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. Ч. 1. М.: Мир, 1984. 350 с.
- [4] Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. Ч. 2. М.: Мир, 1984. 350 с.
- [5] Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970. 696 с.

- [6] Максимычев А.В., Степина Н.Д., Матюхин В.Д. и др. // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 12. С. 2216–2221.
- [7] Львов Ю.М., Фейгин Л.А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 3. С. 800–815.
- [8] Petty M.C. // Cambridge Univ. Press. 1996. P. 234.
- [9] Блинов Л.М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. Вып. 8. С. 1263–1300.
- [10] Блинов Л.М. // УФН. 1988. Т. 155. Вып. 3. С. 443–475.
- [11] Чечель О.В., Николаев Е.И. // ПТЭ. 1991. № 4. С. 19–29.
- [12] Левченко Е.Б., Львов Ю.М. // Природа. 1990. № 3. С. 3–11.
- [13] Ковальчук М.В., Клечиковская В.В., Фейгин Л.А. // Природа. 2003. № 12.
- [14] Song Li, Purdy W.C. Chem. Rev. 1992. Vol. 92. N 9. P. 1457–1470.
- [15] Клар Э. Полициклические углеводороды. Т. 1. М.: Химия. 1971. С. 455.
- [16] Scyrinski S., Cline Love L.J. // Anal. Chem. 1984. Vol. 56. P. 322.
- [17] Штыков С.Н., Климов Б.Н., Науменко Г.Ю. и др. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 9. С. 1689–1691.
- [18] Горшков М.М. Эллипсометрия. М.: Советское радио, 1974.
- [19] Штыков С.Н., Климов Б.Н., Горин Д.А. и др. // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 3. С. 503–506.
- [20] Штыков С.Н., Климов Б.Н., Горин Д.А. и др. // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 10. С. 1866–1871.
- [21] Sugi M. // J. Molec. Electron. 1985. Vol. 1. P. 3.
- [22] Гаврилюк И.В., Казанцев З.И., Лаврик Н.В. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1991. № 1. С. 93–100.
- [23] Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 1. Пер. с англ. 2-е перераб. и доп. изд. М.: Мир, 1984. 456 с.
- [24] Зинец О.С., Кильчицкая С.С., Стриха В.И. // Гелиотехника. 1982. № 1. С. 15–18.