

07

Влияние типа проводимости кремниевой подложки на эффективность метода фотостимулированной адсорбции полиэлектролитов

© С.В. Стецюра, А.В. Козловский, И.В. Маляр

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

Поступило в Редакцию 27 октября 2016 г.

Исследованы изменения работы выхода электронов из кремния с разным типом проводимости при освещении и после осаждения на его поверхность слоя полиэтиленimina методом фотостимулированной адсорбции. Показано, что фотостимулированная адсорбция полиэтиленимина приводит к электрической пассивации, а ее эффективность коррелирует с величиной изменения работы выхода электронов при освещении.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.08.44531.16545

В настоящее время проблема получения органического наноразмерного покрытия с заданными структурными, морфологическими и физико-химическими параметрами актуальна и пока далека от окончательного решения. Подобные покрытия все чаще используются в биодатчиках и оптоэлектронных структурах на основе полупроводниковых материалов. При этом до сих пор остаются не полностью исследованными механизмы взаимного влияния полимерного слоя на свойства полупроводниковой структуры и, в свою очередь, полупроводниковой подложки на формирование на ее поверхности полимерного покрытия. Это подтверждает одна из последних обзорных публикаций [1], в которой авторы проводят анализ результатов современных исследований в области адсорбции полиэлектролитов на различные заряженные подложки и обращают внимание на явную недостаточность информации о механизмах взаимодействия твердой подложки и органических молекул.

Ранее нами были опубликованы результаты исследований [2–4], демонстрирующие влияние освещения на параметры полимерного покрытия (на примере полиэтиленimina — ПЭИ, англ. PEI), осаждаемого из раствора на Si. Было показано, что, используя во время адсорбции из раствора облучение подложки белым или монохроматическим светом из области поглощения Si, можно повысить однородность органических покрытий. При этом снижение толщины и шероховатости покрытий из ПЭИ наблюдалось при адсорбции и на *n*-Si, и на *p*-Si. Было сделано предположение [2], что наблюдаемое явление, названное нами фотостимулированной адсорбцией (ФСА), вызвано изменением конформации адсорбированных поликатионных молекул полимера. В работе [4] было показано, что ФСА увеличивает пассивацию поверхностных электронных состояний (ПЭС) для *p*-Si. Можно ожидать, что ФСА будет в разной степени влиять на свойства Si в зависимости от его типа проводимости. Поскольку для многих оптоэлектронных приборов и сенсорных структур тип полупроводниковой подложки имеет принципиальное значение, то целью исследования стало определение эффективности применения освещения (изменения кратности значений параметров Si при ФСА по сравнению с „темновой“ адсорбцией ПЭИ) при адсорбции катионного полимера на *n*-Si и *p*-Si для изменения электрофизических характеристик Si, в частности работы выхода электронов (РВЭ) и плотности ПЭС.

Для проведения эксперимента использовали пластины монокристаллического Si после химико-механической полировки с электронным ($\rho \cong 8 \Omega \cdot \text{cm}$) и дырочным ($\rho \cong 10 \Omega \cdot \text{cm}$) типами проводимости. Пластины кипятили в перекисно-аммиачном растворе и промывали в деионизированной воде. В результате такой обработки на поверхности Si „обновлялся“ естественный слой окисла [5], а сама поверхность приобретала отрицательный заряд в воде за счет активации на ней ОН-групп. В качестве полиэлектролита, как и в предыдущих наших экспериментах [2–4], использовали ПЭИ с молекулярной массой 25 kDa, поскольку он обладает высокими адсорбционными свойствами и часто используется в качестве интерфейсного слоя при создании датчиков [6]. Во время нанесения ПЭИ часть пластин освещалась при помощи галогенной лампы и нейтральных светофильтров, позволяющих варьировать уровень освещенности. Далее образцы промывались в деионизированной воде и сушились в потоке сухого воздуха. Методом зонда Кельвина с использованием сетчатого золотого электрода измерялись РВЭ (Φ)

и ее изменение при освещении до и после адсорбции ПЭИ. РВЭ из образца рассчитывалась по формуле

$$\Phi = \Phi_M + q\phi_{CPD}, \quad (1)$$

где Φ_M — РВЭ из зонда (для золота — 5.11 eV), а ϕ_{CPD} — контактная разность потенциалов (КРП). Максимальная интенсивность освещения в плоскости образца составляла 3000 lx. На рис. 1 приведены результаты измерения РВЭ до и после адсорбции ПЭИ на Si, а также при кратковременном периодическом включении и выключении освещения во время измерения. На рис. 2 с помощью зонных диаграмм пояснены изменения $q\phi_{CPD}$, наблюдаемые экспериментально в процессе измерения ϕ_{CPD} методом зонда Кельвина, на исходных образцах, обработанных в перекисно-аммиачном растворе, и на образцах со слоем ПЭИ при освещении.

Изменение РВЭ для структур на основе Si с различным типом проводимости различается при освещении не только качественно (РВЭ для *n*-Si уменьшается, для *p*-Si — увеличивается), что ожидаемо, но и количественно, несмотря на примерно одинаковую концентрацию примеси в образцах. Последнее обстоятельство вызвано тем, что при перекисно-аммиачной обработке отрицательные ОН-группы закрепляются на поверхности Si, приводя к увеличению ОПЗ и изгиба зон в случае *n*-Si и их уменьшению для *p*-Si. Поэтому действие света вызывает небольшие изменения поверхностного потенциала *p*-Si, связанные с его малым по модулю „темновым“ значением, и, следовательно, незначительные изменения РВЭ. После нанесения ПЭИ ситуация меняется — РВЭ из Si уменьшается вне зависимости от типа его проводимости, но большие по модулю изменения РВЭ при освещении наблюдаются у структур на основе *p*-Si (рис. 1). Полагаем, что эти различия связаны с перезарядкой ПЭС, различным пассивирующим воздействием ПЭИ на Si *n*- и *p*-типов и различной эффективностью процессов туннелирования электронов из Si в SiO₂ и на границу SiO₂/ПЭИ, стимулированных освещением и полем, создаваемым зарядом ПЭИ.

Для оценки изменения состояния поверхности Si после адсорбции на нее полиэлектrolитного монослоя были проведены измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) и частотных зависимостей емкости структур Si/SiO₂/ПЭИ, что позволяет рассчитать плотность N_{ss} ПЭС и времена τ релаксации заряда ПЭС на границе Si/SiO₂. Вид экспе-

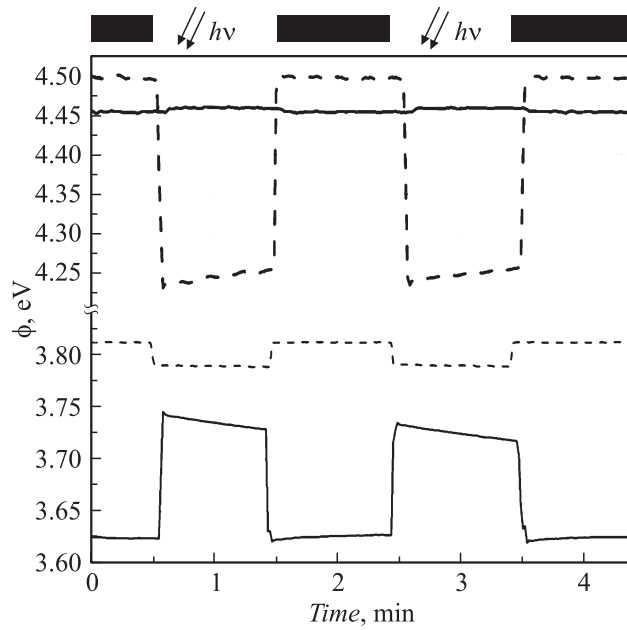


Рис. 1. Изменение работы выхода при освещении для *n*-Si (пунктирная линия) и *p*-Si (сплошная линия) после перекисно-аммиачной обработки (толстая линия) и после осаждения ПЭИ (тонкая линия).

риментальных ВФХ соответствовал высокочастотным ВФХ для МДП-структур, что позволило применить известную методику расчета N_{ss} из значений емкости и потенциала плоских зон, определенных по ВФХ [4]. По частотным зависимостям емкости были определены времена релаксации заряда так называемых „быстрых“ ПЭС на границе Si/SiO₂:

$$\tau = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_1^2 - C_2^2}{(C_2 f_2)^2 - (C_1 f_1)^2}}, \quad (2)$$

где C_1 и C_2 — значения емкости на частотах f_1 и f_2 в Hz соответственно. Значения частот выбирались так, чтобы величина емкости на частоте f_2 была в 0.7 раз меньше, чем при f_1 .

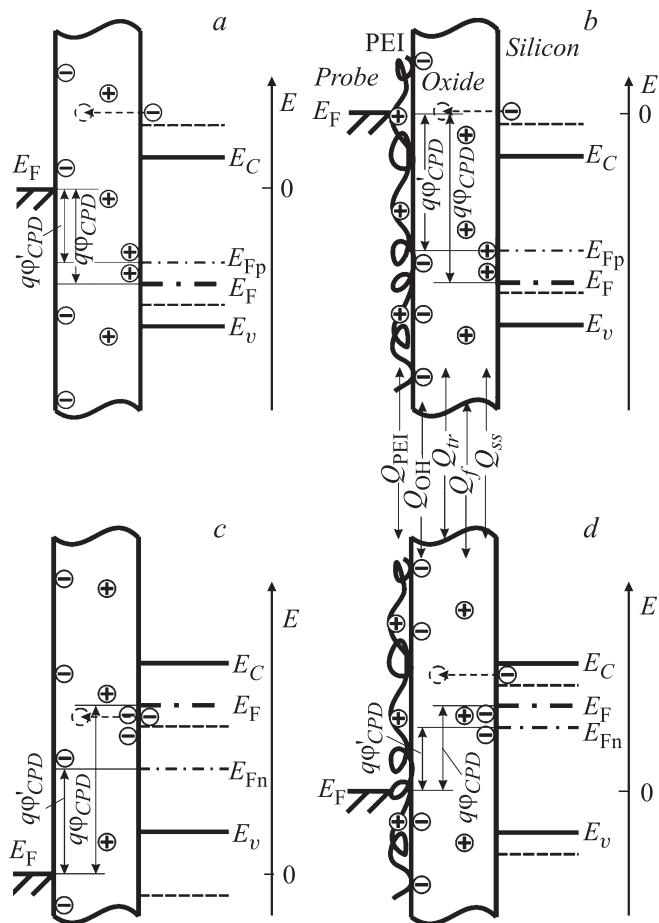


Рис. 2. Зонные диаграммы, иллюстрирующие изменения $q\phi_{CPD}$ при измерении РВЭ методом зонда Кельвина, для p -Si и n -Si после перекисно-аммиачной обработки (а и с соответственно) и после осаждения ПЭИ (b и d соответственно). Пунктир — положения уровней E_C , E_F , и E_v при освещении; ϕ_{CPD} и ϕ'_{CPD} — КРП между зондом и образцом в темноте и при освещении соответственно; Q_{PEI} , Q_{OH} , Q_{ss} , Q_f , Q_{tr} — заряды ПЭИ, OH-групп, ПЭС, фиксированный и захваченный при туннелировании электронов заряд в SiO_x соответственно.

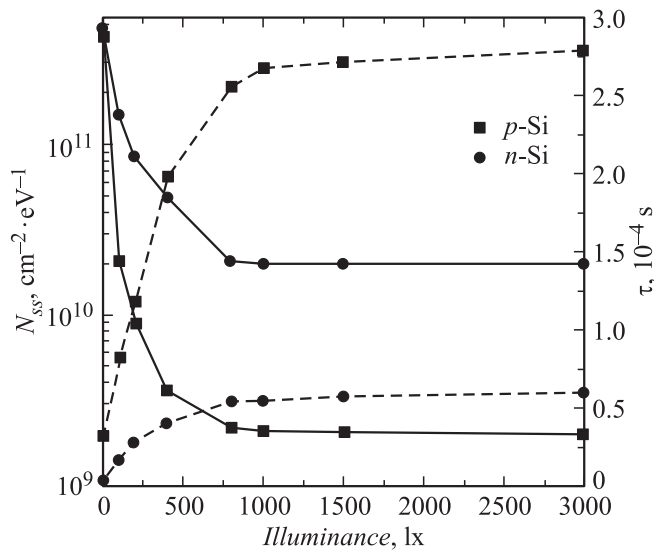


Рис. 3. Влияние интенсивности освещения структур на основе n -Si и p -Si во время адсорбции на их поверхность ПЭИ на поверхностную плотность активных ПЭС (N_{ss} , сплошные линии) и время релаксации ПЭС (τ , пунктирные линии) на границе Si/SiO₂ для кремниевых подложек различных типов.

Поскольку изменения, вызываемые ФСА, исходя из природы эффекта, зависят от интенсивности облучения (количества генерированных электронно-дырочных пар), были созданы структуры Si/SiO₂/ПЭИ при различных уровнях освещенности Si во время адсорбции на него ПЭИ. Результаты расчета τ и N_{ss} для полученных структур приведены на рис. 3, из которого следует, что наибольшее изменение параметров (τ изменяется на порядок и более, N_{ss} уменьшается почти на 2 порядка) происходит до значений 800–1000 lx. При дальнейшем увеличении освещенности эти параметры изменяются незначительно, поэтому изучение влияния ФСА ПЭИ на параметры Si n - и p -типов проводилось уже при постоянной освещенности, равной 1000 lx.

В таблице приведены результаты расчетов N_{ss} и τ для подложек Si до и после адсорбции ПЭИ, в том числе методом ФСА, приводящей к более существенным их изменениям. Так, плотность заряженных ПЭС

Значения поверхностной плотности активных ПЭС (N_{ss}) и времени релаксации ПЭС (τ) на границе Si/SiO₂ для кремниевых подложек различных типов

Расчетные параметры	Si после перекисно-аммиачной обработки		Si, пассивированный ПЭИ			
			в темноте		при освещении	
	<i>p</i> -Si	<i>n</i> -Si	<i>p</i> -Si	<i>n</i> -Si	<i>p</i> -Si	<i>n</i> -Si
$N_{ss}, 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$	4.01	47	2.14	45	0.2	1.9
$\tau, \mu\text{s}$	37.7	3.5	78.1	27.1	278	62

на границе *n*-Si/SiO₂ практически не изменилась после адсорбции ПЭИ без освещения и уменьшилась в 24 раза при использовании ФСА, для *p*-Si снижение было в 2 и 20 раз соответственно. Таким образом, ФСА повышает и выравнивает эффективность электрической пассивации при нанесении слоя ПЭИ для *p*- и *n*-Si, но при этом значительно больший вклад в результат пассивации освещение вносит в случае использования *n*-Si в качестве подложки.

Адсорбция ПЭИ без освещения увеличивает время релаксации ПЭС на границе Si/SiO₂ незначительно: в 2 раза для *p*-Si и менее чем в 8 раз для *n*-Si по сравнению со значениями τ для непассивированной поверхности (см. таблицу). Применение ФСА значительно увеличило τ для быстрых ПЭС на границе Si/SiO₂, причем для *n*-Si τ увеличивается до 20 раз по сравнению с непассивированной поверхностью, а для структуры на основе *p*-Si рост τ не превысил одного порядка (7.5 раз), но при этом для *p*-Si в большей мере увеличивается управляемость РВЭ гибридной структуры при освещении. Если регистрируемое значение N_{ss} на границе Si/SiO₂ непосредственно связано с их зарядовым состоянием, то рост τ означает стабилизацию достигнутого в результате пассивации зарядового состояния ПЭС.

Полагаем, что во время адсорбции катионного полиэлектролита на *n*-Si происходит туннелирование электронов с отрицательно заряженных ПЭС через слой SiO₂ (~ 2 nm) к молекулам ПЭИ как в темноте, так и при освещении (рис. 2), что приводит к увеличению электростатического взаимодействия между ними и подложкой. Но в отсутствие освещения заряд ПЭС в *n*-Si восполняется из объема Si, и ПЭС остаются электрически активными. Освещение во время адсорбции ПЭИ приводит к генерации в Si электронно-дырочных пар, которые разделяются

полем ОПЗ, что приводит к захвату дырок на ПЭС на границе $n\text{-Si}/\text{SiO}_2$. Таким образом, пассивация происходит за счет захвата на ПЭС неосновных носителей заряда. В случае $p\text{-Si}$ пассивация положительно заряженных ПЭС на границе Si/SiO_2 при адсорбции ПЭИ происходит уже в темноте за счет положительного заряда ПЭИ, притягивающего электроны к поверхности, где они захватываются ПЭС. Однако эффект мал, так как электроны являются неосновными носителями заряда в $p\text{-Si}$. Освещение позволяет значительно увеличить количество электронов вблизи поверхности, что резко снижает количество заряженных ПЭС на границе $p\text{-Si}/\text{SiO}_2$. Рост τ как для $n\text{-Si}$, так и для $p\text{-Si}$ объясняется усилением электростатического взаимодействия Si/SiO_2 и ПЭИ при освещении Si.

Таким образом, проведенные исследования позволяют предположить, что большие по модулю изменения РВЭ при освещении у готовой структуры на основе $p\text{-Si}$ (рис. 1) связаны с недостаточной стабилизацией зарядов ПЭС и большей долей в общем количестве заряженных ПЭС после нанесения ПЭИ, чем в случае $n\text{-Si}$. ФСА катионного полимера позволяет снизить значения N_{ss} и РВЭ у $n\text{-Si}$ и $p\text{-Si}$ с различной эффективностью. Результаты могут использоваться при контроле с помощью освещения или чередования вдоль поверхности Si областей p - и n -типов плотности адсорбированных поверх слоя ПЭИ отрицательно заряженных наночастиц (наночастиц, фрагментов ДНК, ферментов и т.п.), поскольку на этот процесс определяющее влияние оказывает эффективный заряд поверхности Si и соотношение РВЭ с поверхности адсорбируемых объектов и подложки.

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

Список литературы

- [1] Szilagyı I., Trefalt G., Tiraferri A. et al. // *Soft Matter*. 2014. V. 10. P. 2479–2502.
- [2] Malyar I.V., Gorin D.A., Santer S., Stetsyura S.V. // *Langmuir*. 2013. V. 29 (52). P. 16058–16065.
- [3] Маляр И.В., Сантер С., Стецюра С.В. // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39 (14). С. 69–76.
- [4] Stetsyura S.V., Kozłowski A.V., Malyar I.V. // *Techn. Phys. Lett.* 2015. V. 41 (2). P. 168–171.
- [5] Ohmi T. // *Semicond. Int.* 1996. V. 19 (8). P. 2957–2964.
- [6] Chang C.Y., Kang B.S. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92 (23). P. 232102.