

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»

На правах рукописи



Козловский Александр Валерьевич

ФОТОСТИМУЛЯЦИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СЕНСОРНЫХ СТРУКТУР
НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО ПОКРЫТИЯ

05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты,
микро– и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к. ф.-м. н., доцент Стецюра Светлана Викторовна

Саратов - 2019

Оглавление

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	7
ВВЕДЕНИЕ.....	10
1 ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ, РАБОТАЮЩИЕ НА ПОЛЕВОМ ЭФФЕКТЕ: АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ...	18
1.1 Применение органического покрытия для изменения характеристик полупроводниковых структур, используемых в микроэлектронике и сенсорике.....	18
1.2 Принципы действия и методы регистрации сигнала твердотельных сенсорных структур на основе кремния и органического покрытия.....	21
1.3 Использование органического покрытия для пассивации поверхности полупроводниковых структур.....	30
1.4 способы модификации параметров функциональных слоев твердотельной сенсорной структуры «полупроводник – органическое покрытие» и улучшения её характеристик.....	33
1.4.1 Влияние электростатического взаимодействия компонентов гибридной сенсорной структуры на её параметры и характеристики.....	35
1.4.2 Влияние внешних электрических полей и поверхностного потенциала на формирование и характеристики сенсорной структуры «полупроводник – органическое покрытие».....	37
1.4.3 Влияние освещения на поверхностный потенциал полупроводника и на параметры органического покрытия.....	39
1.5 Выводы по первому разделу.....	44

2 ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ Si И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО ПОКРЫТИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ, ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК.....	45
2.1 Технология нанесения органического полиэлектrolитного покрытия на полупроводниковую подложку.....	46
2.2 Зависимость морфологии и потенциала поверхности кремниевой структуры с полимерным покрытием от длины волны освещения кремниевой подложки.....	50
2.3 Вольт-амперные характеристики гибридных структур на основе Si/SiO ₂ и органического покрытия.....	53
2.3.1 <i>Материалы и методы формирования металлических контактов для гибридных структур на основе Si/SiO₂ и органического покрытия.....</i>	56
2.3.2 <i>Вольт-амперные характеристики гибридных структур на основе Si/SiO₂ и органического покрытия, измеренные в темноте и при освещении.....</i>	58
2.3.3 <i>Расчёт коэффициента выпрямления вольт-амперных характеристик.....</i>	59
2.3.4 <i>Расчёт коэффициента неидеальности и эффективной высоты потенциального барьера.....</i>	61
2.4 Электрическая пассивация поверхности кремния органическим покрытием и её оценка на основе емкостных характеристик.....	64
2.4.1 <i>Емкостные характеристики кремниевых структур с органическим покрытием, полученным в условиях фотостимуляции полупроводника.....</i>	64

2.4.1.1	<i>Зависимости поверхностной плотности электронных состояний и времени релаксации их заряда от интенсивности освещения кремниевых структур во время адсорбции на их поверхность полиэтиленимина.....</i>	66
2.4.1.2	<i>Зависимости поверхностной плотности активных состояний и времени релаксации их заряда при фотостимулированной адсорбции слоя полиэтиленимина от типа проводимости полупроводниковой структуры.....</i>	67
2.4.2	<i>Фотозлектронные процессы в кремниевой структуре при фотостимулированном нанесении полиэлектролитного органического покрытия.....</i>	70
2.4.3	<i>Анализ изменения работы выхода электронов с поверхности Si/SiO_2, модифицированной полиэлектролитным покрытием, в темноте и при освещении</i>	72
2.5	<i>Влияние фотозлектронных процессов в полупроводнике на формирование покрытия из полианионных молекул.....</i>	78
2.5.1	<i>Зависимость морфологии и потенциала поверхности покрытия из полианионных молекул от уровня освещенности кремниевой подложки.....</i>	79
2.5.2	<i>Влияние слоя аморфного кремния на адсорбционные свойства полупроводниковой структуры в условиях фотостимуляции.....</i>	84
2.6	<i>Выводы по второму разделу.....</i>	90
3	МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВОЛЬТ-ФАРАДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ SI И ОРГАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ФОТОСТИМУЛЯЦИИ.....	94

3.1	Расчет плотности электронных состояний на поверхности структуры Si/SiO ₂ из экспериментальных данных.....	95
3.2	Изменение при освещении заряда поверхностных электронных состояний структуры Si/SiO ₂ в присутствии катионного полиэлектролита на поверхности.....	100
3.2.1	<i>Расчет изменения концентрации носителей заряда в кремнии и плотности заряженных поверхностных электронных состояний при освещении.....</i>	101
3.2.2	<i>Учет перезарядки электронных состояний за счет туннелирования электронов в слой окисла под действием поля катионного полиэлектролита.....</i>	106
3.3	Зависимость толщины полиэлектролитного покрытия от плотности заряженных поверхностных состоян.....	107
3.4	Математическая модель вольт-фарадных характеристик сенсорных структур на основе Si и органического покрытия, полученных в условиях фотостимуляции и помещенных в раствор электролита.....	112
3.5	Выводы по третьему разделу.....	119
4	ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ Si И ФЕРМЕНТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ.....	123
4.1	Влияние освещения полупроводниковой подложки в процессе адсорбции на неё полиэлектролитных молекул на электрофизические характеристики структуры «полупроводник – органическое покрытие», помещенной в электролит.....	127
4.2	Влияние pH раствора электролита на вольт-фарадные характеристики сенсорной структуры на основе кремния, помещенной в раствор электролита.....	131

4.3 Влияние освещения кремния в процессе создания гибридной структуры на чувствительность емкостного биосенсора к глюкозе	133
4.4 Выводы по четвертому разделу.....	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	143

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В диссертационной работе применяются следующие сокращения и обозначения:

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВАХ – вольт-амперная характеристика

ВУП – вакуумный универсальный пост

ВФХ – вольт-фарадная характеристика

ИСПТ – ион-селективный полевой транзистор

КБОС – комплекс близких оборванных связей

КРП – контактная разность потенциалов

МДП – металл-диэлектрик-полупроводник

ННЗ - неравновесные носители заряда

ООП – органический слой–оксид–полупроводник

ОПЗ – область пространственного заряда

ОС – оборванные связи

ПЗС – приборы с зарядовой связью

ПЛБ – плёнка Ленгмюра - Блоджетт

ПТ - полевой транзистор

ПФЭ – поверхностная фото-ЭДС

ПЭИ - полиэтиленимин

ПЭС – поверхностные электронные состояния

РВЭ - работа выхода электронов

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

САПС – свето-адресуемый потенциометрический сенсор

СМЗК – сканирующая микроскопия зонда Кельвина

УФ – ультрафиолет

ФСА – фотостимулированная адсорбция

ЭОП – электролит – оксид – полупроводник

A^* - эффективная постоянная Ричардсона

C_{dl} – емкость двойного заряженного слоя

C_H – емкость слоя Гельмгольца

C_{ol} – емкость органического слоя

C_{ox} – емкость слоя оксида

C_{OPZ} – емкость области пространственного заряда

D – коэффициент диффузии неосновных носителей заряда

D^- – оборванные связи в отрицательно заряженном состоянии

d – толщина кремниевой пластины

D_0 – оборванные связи в нейтральном состоянии

E_c – энергия, соответствующая дну зоны проводимости

E_F – энергия, соответствующая уровню Ферми

E_v – энергия, соответствующая потолку валентной зоны

G – скорость генерации ННЗ

GOx – глюкозооксидаза

$[H_b^+]$ – концентрация ионов водорода в объеме электролита

$[H_S^+]$ – поверхностная концентрация ионов водорода

I_D – ток стока

I_s – ток насыщения

ITO – оксид индия, легированного оловом

k_B – постоянная Больцмана

$K_{NH_3^+}$ – константа равновесия реакции протонирования аминогрупп

L – диффузионная длина неосновных носителей заряда

l_B – длина Бьеррума

N – степень легирования полупроводника

N_A – концентрация акцепторной примеси

N_D – концентрация донорной примеси

N_{GOx} – поверхностная плотность иммобилизованных молекул GOx

n_i – собственная концентрация носителей заряда

n_{id} – коэффициент неидеальности

p_0 и n_0 – равновесные концентрации основных носителей заряда в объеме полупроводника с дырочной и электронной проводимостью, соответственно

РАН - гидрохлорид полиалиамина

q – модуль заряда электрона

Q_f – фиксированный заряд в оксиде

Q_{OH} – заряд ОН-групп

Q_{SC} – заряд ОПЗ

Q_{ss} – заряд ПЭС

Q_{tr} – заряд ловушек после захвата электронов, туннелировавших через окисел кремния

$Q_{ПЭИ}$ – заряд ПЭИ

R – коэффициент отражения

T – температура

V_{DS} – напряжение между истоком и стоком

V_{FB} – потенциал плоских зон

V_G – напряжение на затворе

w – ширина ОПЗ

$\alpha(\lambda)$ – коэффициент поглощения, зависящий от длины волны падающего света

Γ_{NH_2} – концентрация нейтрально заряженных аминогрупп на границе электролита и слоя полиэтиленимина

ϵ_0 - электрическая постоянная

λ – длина волны монохроматического света

σ_0 - плотность заряженных поверхностных состояний на поверхности полупроводниковой подложки в темноте

τ – время жизни носителей заряда

Φ – плотность потока монохроматического света

ϕ_B – высота барьера Шоттки

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В настоящее время активно разрабатываются новые физические принципы, используемые при создании твердотельных электронных приборов, в частности сенсоров на основе гибридных структур, содержащих органические и неорганические компоненты [1, 2], которые бы могли привести к существенному улучшению параметров и характеристик твердотельных сенсорных структур. Органическая компонента является неотъемлемой частью биосенсорных систем – их функциональным элементом. Наличие полупроводника в конструкции биосенсора становится необходимо, когда ставится задача совмещения биосенсоров с другими приборами и компонентами твердотельной электроники. В этом случае в качестве твердой подложки, на которую наносят функциональные органические слои, и которая выполняет функцию преобразования биохимического сигнала в электрический, используют полупроводник [3]. Для исследования и разработки физических принципов создания и совершенствования приборов с заданными свойствами на основе таких структур необходимо понимание явлений на границе раздела «полупроводник – органическое покрытие», а также учет взаимного влияния компонентов гибридной твердотельной структуры. Также для таких структур существует проблема получения органических покрытий с заданными структурными, морфологическими и физико-химическими параметрами, которая актуальна и далека от окончательного решения [4-6].

В качестве органических материалов часто используют полиэлектролитные молекулы, которые широко применяются для создания защитных и/или функциональных слоев на поверхности твердотельных полупроводниковых приборов и систем, а также для модификации свойств полупроводников. Поэтому для возможности управления этими свойствами и использования органических покрытий для модификации поверхности полупроводников необходимо понимать механизмы адсорбции (в первую очередь, электростатические) полиэлектролитных молекул, а также учитывать факторы (освещение, pH, температура, электрические

поля, электромагнитные излучения и др.), влияющие на нанесение и характеристики органического покрытия полупроводника.

Поскольку большинство полупроводников в той или иной мере чувствительны к излучению оптического диапазона, то имеется достаточно много работ, посвященных фотостимулированным взаимодействиям полупроводникового материала с инородными молекулами и слоями на его поверхности [7-9]. Но при этом нет комплексных исследований, направленных на подбор и обоснование режима освещения во время создания и эксплуатации сенсорной гибридной системы, при котором за счет изменения и взаимовлияния полупроводника и чувствительного адсорбируемого слоя на его поверхности улучшались бы основные характеристики сенсора.

Таким образом, актуальной является задача улучшения параметров твердотельных сенсоров (селективность, чувствительность и др.) на основе гибридных структур «полупроводник/органические слои», решаемая исходя из результатов исследований фотостимулированных взаимодействий полупроводниковой подложки с адсорбируемыми органическими слоями во время создания и эксплуатации сенсорной структуры.

Целью диссертационной работы является установление связи фотоэлектронных процессов в полупроводниковой структуре с параметрами полиэлектролитных функциональных слоев на её поверхности, а также этих параметров с электрофизическими, фотоэлектрическими и сенсорными характеристиками гибридной структуры, сформированной методом последовательного нанесения полиэлектролитных молекул на поверхность кремниевых подложек различного типа проводимости; улучшение чувствительности биосенсоров на основе таких структур для распознавания и количественного определения химических веществ в биологических жидкостях.

Для достижения указанной цели в работе были поставлены и решены следующие **задачи исследования**:

1) экспериментальное и теоретическое исследование особенностей фотоэлектронных процессов в полупроводниковых структурах при формировании полиэлектrolитного покрытия на её поверхности в условиях фотостимуляции в зависимости от типа проводимости полупроводника;

2) установление зависимости параметров полиэлектrolитных слоев (таких как толщина, шероховатость, поверхностный потенциал) от характеристик освещения (интенсивность, длина волны) полупроводника в процессе нанесения на его поверхность полиэлектrolитных слоев;

3) теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение влияния фотостимуляции полупроводника в процессе нанесения на него полиэлектrolитного покрытия на электрофизические (вольт-амперные, вольт-фарадные и частотные), а также сенсорные характеристики гибридной структуры Si/SiO₂/полиэтиленимин (ПЭИ);

4) реализация эффекта фотопамяти - длительной релаксации поверхностного потенциала после выключения освещения, на полупроводниковой подложке монокристаллического кремния со слоем аморфного кремния (*a*-Si) для воздействия на процесс осаждения на его поверхность полиэлектrolитного покрытия после выключения освещения;

5) разработка математической модели вольт-фарадной характеристики гибридной структуры Si/SiO₂/ПЭИ, помещенной в раствор электролита, учитывающей влияние освещения в процессе её создания;

6) экспериментальное исследование и теоретическое обоснование влияния фотостимуляции полупроводника на этапе нанесения молекул глюкозооксидазы (GOx), до и после добавления глюкозы в раствор электролита на чувствительность к глюкозе гибридных структур Si/SiO₂/ПЭИ/глюкозооксидаза, помещенных в электролит.

Научная новизна работы

1) Показано, что толщина буферного слоя ПЭИ уменьшается от времени освещения в процессе создания гибридной структуры на основе полупроводника и это изменение происходит по экспоненциальному закону. Указанный эффект

объясняется процессом туннелирования неравновесных носителей заряда (ННЗ), генерируемых в Si при освещении, через слой SiO₂, стимулированного электрическим полем иммобилизованных молекул ПЭИ.

2) Показано, что освещение увеличивает степень электрической пассивации Si полиэлектrolитным покрытием. Этот эффект зависит от типа проводимости Si, интенсивности освещения, длины волны оптического излучения и определяется процессами перезарядки электронных состояний при освещении и туннелировании электронов в слой SiO₂, стимулированного электрическим полем адсорбируемых ионов.

3) Обнаружено, что эффект сохранения заряда на поверхностных электронных состояниях границ раздела *n*-Si/*a*-Si/ПЭИ связан с наличием изолированных оборванных связей в *a*-Si и знаком их заряда.

4) Разработанная математическая модель вольт-фарадных характеристик структуры «органическое покрытие-оксид-полупроводник», помещенной в раствор электролита, построена с учетом изменений, вносимых фотостимулированным осаждением полиэлектrolитного покрытия и процессом туннелирования ННЗ через слой SiO₂, стимулированного электрическим полем адсорбируемых ионов.

Практическая значимость работы

1) Реализация режима фотостимулированного нанесения молекул GOx на поверхность структуры *n*-Si/SiO₂/ПЭИ приводит к значительному увеличению её чувствительности к глюкозе (в 3 раза) по сравнению с осаждением GOx в темноте, что полезно учитывать при изготовлении емкостного полевого биосенсора.

2) Увеличение длительности релаксации заряда поверхностных электронных состояний после выключения освещения, достигнутое при формировании на поверхности структуры *n*-Si/SiO₂ наноразмерного слоя аморфного кремния позволяет проводить фотостимуляцию кремниевой подложки до погружения в раствор полиэлектrolита, что актуально при необходимости локальной фотостимуляции полупроводниковой подложки.

3) Разработанная математическая модель вольт-фарадных характеристик структуры на основе монокристаллического кремния со слоем полиэтиленimina, погруженной в электролит, позволяет теоретически определить изменение чувствительности сенсора на основе гибридной структуры, полученной с применением метода фотостимулированного нанесения полиэлектролитного покрытия.

4) По результатам исследований получены 2 патента РФ на изобретения: на «Способ электрической пассивации поверхности монокристаллического кремния» и на «Способ изготовления биосенсорной структуры».

Положения, выносимые на защиту

1) Воздействие на кремниевую структуру светом с длинами волн из области основного поглощения Si во время нанесения наноразмерного слоя ионизованных молекул полиэтиленimina (ПЭИ) на её поверхность снижает плотность заряженных поверхностных электронных состояний (эффект электрической пассивации) в Si в 10-20 раз по сравнению с темновым осаждением.

2) Слой аморфного кремния (*a*-Si) толщиной 100 нм на поверхности монокристаллической пластины Si увеличивает время релаксации поверхностного потенциала структуры Si/*a*-Si после её освещения и изменяет влияние освещения на результат нанесения на её поверхность отрицательно заряженных молекул фермента глюкозооксидазы (GOx) из раствора: для структур *n*-Si/*a*-Si/ПЭИ освещение во время адсорбции увеличивает относительное изменение площади покрытия поверхности подложки молекулами GOx по сравнению с нанесением в темноте на 140-150 %, а для *p*-Si/*a*-Si/ПЭИ – уменьшает на 70-75 %.

3) Разработанная математическая модель вольт-фарадной характеристики структуры на основе Si/SiO₂ со слоем полиэтиленimina, погруженной в электролит, позволяет количественно прогнозировать изменение вольт-фарадных характеристик указанной структуры, полученной с применением метода фотостимулированного нанесения полиэтиленimina, благодаря учету процессов генерации неравновесных носителей заряда в Si при освещении и их

туннелирования из Si к «медленным» состояниям в SiO₂, стимулированного электрическим полем иммобилизованных молекул полиэтиленimina.

4) Освещение полупроводника в процессе нанесения на него слоя полиэтиленimina приводит к большему сдвигу потенциала плоских зон (до 35 %), чем в случае осаждения в темноте, и к увеличению чувствительности сенсорной структуры к pH раствора электролита на 20 – 25 %.

5) Освещение Si *n*-типа на этапах создания полимерного (буферного) и ферментного (биочувствительного) слоев на его поверхности приводит к повышению чувствительности к глюкозе биосенсорной структуры типа Si/SiO₂/ПЭИ/GOx примерно в 3 раза, что обусловлено соответствующим повышением плотности иммобилизованных молекул фермента за счет увеличения сил электростатического притяжения GOx к подложке при освещении и стабилизации генерированного освещением заряда на поверхностных электронных состояниях границ раздела Si/SiO₂ и SiO₂/ПЭИ после выключения освещения за счет увеличения пассивирующего эффекта молекул ПЭИ.

Достоверность выполненных исследований диссертации определяется использованием в ходе работы современных методов анализа экспериментальных результатов, применением автоматизированных аппаратно-программных технологических и измерительных комплексов, согласованием теоретических и практических результатов с литературными данными других авторов, использованием статистических методов обработки полученных результатов.

Личный вклад автора. Экспериментальные исследования, построение математических моделей и компьютерное моделирование выполнены лично автором. Часть измерений были проведены совместно с научными сотрудниками Саратовского университета, что отражено в соответствующих публикациях. Обсуждение и анализ полученных результатов проводились при участии научного руководителя и соавторов работ.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях и симпозиумах: Всероссийская конференция молодых учёных «Наноэлектроника, нанофотоника и

нелинейная физика» (Саратов, 2013, 2014, 2016, 2018, 2019), Всероссийская научная школа-семинар "Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами" (Саратов, 2014, 2019), Международная школа-семинар «Nanoparticles, Nanostructured Coatings and Microcontainers: Technology, Properties, Applications» (Саратов, 2015), Всероссийская научная школа-семинар "Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине", (Саратов, 2013-2015), V Международная научно-техническая конференция «Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике» (Москва, 2016), Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике» (пос. Эльбрус, 2017, 2018), Симпозиум «Современная химическая физика» (пос. Шепси, 2015, 2016, 2018), 5-я Международная школа-конференция "Saint-Petersburg OPEN 2018" по оптоэлектронике, фотонике, нано- и биотехнологиям (Санкт-Петербург, 2018), Международная конференция «Scanning Probe Microscopy» (Екатеринбург, 2017-2019), Всероссийская молодежная конференция «Новые материалы и технологии: состояние вопроса и перспективы развития» (Саратов, 2014).

Материалы диссертационной работы использовались при выполнении исследований в рамках проектов:

1) грант РФФИ № 14-02-31089-мол_а «Создание хемо- и биосенсоров на основе гибридных структур «полупроводник – органический слой – нанообъекты»», 2014 г.;

2) грант Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (У.М.Н.И.К.-2014), проект «Разработка электрохимического биодатчика с улучшенными характеристиками» 2015–2016 гг.

3) грант РФФИ, №16-08-00524-а «Формирование регулируемого освещением пространственного и потенциального рельефа на границе раздела «полупроводник – органическое покрытие»», 2016-2018 гг.;

4) грант Немецко-российского междисциплинарного научного центра (G-RISC), проект № В-2017b-5 "Fabrication of multienzymatic coatings by photo-assisted adsorption of enzyme molecules onto a silicon substrate", 2017 г.;

5) грант Немецко-российского междисциплинарного научного центра (G-RISC), проект № P2018a-10 "Random sequential adsorption model for describing kinetics of photo-assisted adsorption of polyelectrolyte microcapsules on silicon substrates", 2018 г.

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 34 печатные работы – 5 статей опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России (из них 4 индексируются международными наукометрическими базами Web of Science и Scopus), 2 статьи в профильных изданиях, индексируемых в базе Scopus, и 27 работ – в трудах конференций. Получено 2 патента РФ на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 разделов, заключения и списка литературы. Основная часть работы изложена на 160 страницах машинописного текста, включая 18 страниц библиографии, содержащей 166 наименований источников. Работа содержит 40 рисунков и 5 таблиц.

1 ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ, РАБОТАЮЩИЕ НА ПОЛЕВОМ ЭФФЕКТЕ: АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ

1.1 Применение органического покрытия для изменения характеристик полупроводниковых структур, используемых в микроэлектронике и сенсорике

В настоящее время множество научных групп занимается проблемой создания дешевых и надежных твердотельных хемо- и биодатчиков для экспресс-анализа веществ в биофизических и химических системах. Также большая группа ученых занимается проработкой технологии создания отдельных компонентов сенсорных структур. Одним из перспективных направлений решения обозначенной проблемы является создание устройств на основе гибридных структур, совмещающих органические и неорганические компоненты, в частности, полупроводник и органическое покрытие.

Полупроводник выполняет роль электронного преобразователя и позволяет встраивать датчик в любую электронную автоматизированную систему. Органический слой способствует эффективной иммобилизации био- и нанообъектов, увеличению чувствительности и селективности к различным химическим реагентам. Также органические слои могут приводить к модификации свойств поверхности полупроводникового преобразователя и изменению электрических характеристик полупроводника [10, 11].

Функциональность органического покрытия существенно влияет на характеристики гибридной структуры, так как электронные свойства поверхности полупроводников часто являются критическими для параметров твердотельных электронных устройств, в том числе и сенсоров. Наиболее распространены два подхода к управлению параметрами устройств с помощью органических слоев: изменение электрического потенциала на границе раздела (статический метод) или изменение механизма токопереноса через границу раздела (динамический подход). В случае статического подхода в качестве органических соединений могут

выступать ионизованные молекулы, несущие эффективный электрический заряд [12]. Тогда осаждение таких молекул на поверхность полупроводника приводит к изменению потенциала на поверхности за счёт изменения сродства к электрону и изгиба энергетических зон. Такой подход к модификации электрофизических свойств поверхности полупроводников находит применение, например, для разработки различных сенсоров [13].

Применение полевых транзисторов (ПТ) в газовых сенсорах известно давно, поскольку использование ПТ решает многие проблемы с преобразованием энергии химического взаимодействия сорбента с сорбатом в электрический сигнал. Так, например, авторы [14] исследовали многослойные пленки из симметрично замещенных порфиринов кобальта, нанесенных на полевой транзистор. При измерении концентрации газов NO_2 , NH_3 , CO и H_2S сенсоры показали чрезвычайную чувствительность к окружающей среде. Чувствительность обнаружения газов авторы объяснили усилением сигнала полевого транзистора и наличием органической пленки на его затворе. В работе [15] проведено исследование монослойных (нанометровых) пленок арахидоновой кислоты, нанесенных на поверхность никелевой пластины, электрически соединенной с затвором ПТ, которое показало, что даже мономолекулярная пленка арахидоновой кислоты существенно меняет потенциал проводящей подложки и влияет на сорбцию молекул этанола. Было показано, что управлять чувствительностью к сорбенту сенсора на основе ПТ можно, изменяя условия получения органического покрытия. Авторы [15] использовали в качестве такого внешнего фактора различное поверхностное давление при нанесении органического покрытия по методу Ленгмюра-Блоджетт. Это позволило изменять степень покрытия пленкой проводящей подложки, что повлияло, в свою очередь, на скорость адсорбционно-десорбционных процессов.

В работе [16] показана возможность селективного детектирования в реальном времени немаркированной ДНК с помощью полевого электронного устройства на основе кремниевого транзистора с осаждённым слоем положительно заряженных частиц поли-L-лизина. При этом детектировались наномолярные

концентрации ДНК за счёт изменения поверхностного потенциала гибридной структуры. Похожие работы по детектированию ДНК с помощью кремниевых полевых устройств были выполнены в [17]. Имеются подобные исследования и для кремниевых диодов [18]. Динамический подход к управлению параметрами полупроводниковых устройств с помощью органических слоёв пока не получил широкого распространения из-за несплошности получаемого покрытия, однако, работы в этом направлении ведутся. Параметры МДП-структур в этом случае рассчитываются, как правило, с помощью комбинирования термоэлектронного (эмиссия Шоттки) и туннельного механизмов токопереноса [19].

Зависимость чувствительности биодатчиков, отслеживающих процессы гибридизации ДНК, их предел обнаружения, и эффективность обсуждены, например, в [20] на основе теоретической модели электростатических эффектов. Рассматриваемые биодатчики созданы на основе кремниевой структуры и работают также на полевом эффекте.

Ряд публикаций [21, 22] на тему разработки мультисенсорных систем с помощью интеграции функциональных и реагирующих на внешние воздействия материалов, нанообъектов и заряженных макромолекул (полиэлектролиты, ферменты, ДНК, белки) с полупроводниковыми устройствами на основе эффекта поля опубликован научной группой, работающей под руководством доктора Шонинга. Например, в [22] сообщается о детектировании процессов гибридизации и денатурации ДНК с помощью свето-адресуемого потенциометрического сенсора (САПС) на основе гибридной структуры. Показана принципиальная возможность закрепления методом послойной адсорбции из раствора одноцепочечной ДНК на поверхности полупроводника с помощью буферного поликатионного слоя. При этом не используются специальные методики закрепления (сшивки) ДНК с поверхностью биосенсора. Проведены эксперименты, показывающие, что только процесс гибридизации существенно изменяет сигнал САПС, а осаждение ДНК-мишеней не комплементарных с ДНК-зондами непосредственно на полимерный слой слабо влияет на сигнал сенсора. Но очевидно, что описанный в статье результат достижим лишь в условиях плотного и однородного распределения ДНК-

зондов на поверхности сенсора. Как этого добиться, в статье не показано. Кроме того, нет уверенности в надежном закреплении ДНК зондов указанным способом. Несмотря на указанные недостатки способ без сомнения перспективный благодаря своей экономичности и высоким достигаемым результатам.

Влияние наличия пор в приповерхностном слое полупроводниковой подложки (кремния) влияет не только на количество иммобилизованного фермента, но и на активность иммобилизованных молекул за счет сохранения их нативной конформации. Это было показано на примере фермента лизоцима в работе [23].

Благодаря множеству направлений в сенсорике и многообразию детектируемых объектов и сегодня появляются новые разработки, позволяющие улучшить параметры детектирования. Но, несмотря на актуальность проблемы, остаются не полностью исследованными механизмы взаимного влияния компонент сенсорной гибридной структуры, что мешает достижению физического предела по значениям технических параметров сенсоров. Так, например, остаются не полностью исследованными механизмы взаимного влияния полимерного слоя на свойства полупроводниковой структуры и, в свою очередь, полупроводниковой подложки на формирование на ней полимерного покрытия.

1.2 Принципы действия и методы регистрации сигнала твердотельных сенсорных структур на основе кремния и органического покрытия

Одним из преимуществ твердотельных полупроводниковых преобразователей сигнала является возможность преобразования биологической информации непосредственно в электрический сигнал при использовании схемы детектирования без специальных «меток» [24-28].

Принцип преобразования основан на том факте, что проводимость поверхности полупроводников может быть очень чувствительна к присутствию даже слабых зарядов на поверхности полупроводников или вблизи их поверхности. При соответствующих условиях (которые, к сожалению, чрезвычайно трудно достичь при помещении полупроводникового датчика в водную среду) некоторые полупроводниковые преобразователи даже способны обнаруживать заряд одного

электрона [29]. В случае использования полупроводниковых преобразователей для детектирования биообъектов основная идея заключается в том, что биологические частицы, ионы и другие заряженные частицы, расположенные вблизи поверхности полупроводника, создают электрические поля, которые проникают на небольшое расстояние (обычно 10 – 1000 нм) в объем полупроводника. Эти проникающие электрические поля приводят к пространственному перераспределению свободных электронов и дырок, что приводит к изменению проводимости полупроводника в области, наиболее близкой к границе раздела «твердое тело – жидкость». Эти изменения проводимости могут быть измерены перпендикулярно границе раздела (между объемным полупроводником и электродом в жидкой фазе) или параллельно границе раздела при использовании двух электрических контактов на поверхности полупроводника.

В первом методе электрический импеданс, перпендикулярный границе раздела, измеряется с использованием метода, известного как электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС). В случае ЭИС измеряется амплитуда и фазовый сдвиг тока, вызванного синусоидально модулированным напряжением между полупроводниковым преобразователем и электродом сравнения в растворе [25, 30]. Данные, полученные методом ЭИС, представляют собой зависящие от частоты комплексные числа, к которым можно применить эквивалентные модели электрических цепей для извлечения таких параметров, как, например, электрическая емкость области пространственного заряда (ОПЗ) в полупроводнике или сопротивление раствора.

Измерения между двумя контактами на поверхности полупроводникового преобразователя (транздьюсера) обычно используют измерительные схемы, подобные полевому транзистору (ПТ). Два электрода («исток» и «сток») помещаются на образец и используются для измерения проводимости параллельно границе раздела. Третий электрод для биодатчиков – это обычно электрод сравнения в растворе, можно использовать для регулировки начального состояния или «рабочей точки» транзистора с целью получения максимальной чувствительности [27, 30]. Затем измеряется ток между истоком и стоком в

зависимости от напряжения между истоком и стоком или напряжения между затвором и стоком. Конфигурация ПТ требует нанесения контактов непосредственно на лицевую сторону преобразователя и может вносить существенную погрешность из-за шунтирования через жидкость, но при этом могут достигаться большие значения чувствительности. Измерения, как в режиме ПТ, так и ЭИС сильно зависят от близости расположения биомолекулы к полупроводнику, поскольку оба метода основаны на измерении изменения проводимости канала или импеданса всей структуры за счет изменения параметров области пространственного заряда полупроводника, которое индуцируется зарядом частицы (биомолекулы). В работе [25] показаны данные измерений в режиме ЭИС в случае детектирования процессов связывания цепочек ДНК. Цепочки ДНК были иммобилизованы на кремний *n*-типа и *p*-типа проводимости. Связывание цепочек ДНК значительно увеличивает импеданс в случае использования трансдьюсера *n*-типа и уменьшает импеданс в случае *p*-типа. Это легко объяснить, используя тот факт, что у полупроводников *n*-типа носителями заряда являются электроны – отрицательно заряженная цепочка ДНК отталкивает эти электроны из приповерхностной области, увеличивая электрическое сопротивление приповерхностной области. Напротив, у полупроводников *p*-типа носителями заряда являются дырки, и отрицательно заряженная ДНК притягивает эти дырки к поверхности полупроводника, увеличивая проводимость структуры в целом. При иммобилизации положительно заряженных биочастиц ситуация меняется на противоположную. Таким образом, по типу легирования полупроводника и изменению импеданса можно определить заряд осаждаемой частицы.

Первое применение твердотельных приборов, работающих на полевом эффекте, для распознавания ионов в растворе было предложено Бергвельдом [31]. Поскольку детектирование сигнала такими сенсорами связано с изменением pH раствора в результате протекания биохимической реакции между распознающей молекулой (молекулой фермента) и анализируемыми молекулами в растворе, то необходимо понять принцип работы твердотельного pH-сенсора.

В твердотельном pH-сенсоре чувствительным элементом является поверхность диэлектрика затвора (например, SiO_2), которая вступает в непосредственный контакт с раствором электролита. При погружении твердотельного сенсора в водный раствор на поверхности SiO_2 создаются так называемые силанольные центры, сформированные в виде связи Si-OH. В зависимости от концентрации в растворе катионов водорода H^+ силанольный центр на поверхности подложки может быть заряжен в растворе положительно или отрицательно. Таким образом, слой диэлектрика, который создаёт высокую плотность силанольных центров в водной среде, образует водородно-чувствительный элемент твердотельного pH-сенсора.

В настоящее время на основе гибридных структур полупроводник – органическое покрытие разработаны различные ион-селективные полевые транзисторы (ИСПТ) [32, 33], полевые транзисторы на кремниевых нанопроволоках или углеродных нанотрубках [34], емкостные сенсоры [35] и свето-адресуемые потенциометрические сенсоры [36] (рисунок 1.1) с использованием различных схем сопряжения компонентов, типов подзатворных диэлектриков, чувствительных веществ и технологий изготовления. Тем не менее, принцип действия датчиков на основе использования электрического поля для изменения распределения заряда в полупроводниковых подложках является общим для всех этих разновидностей. Эти структуры датчиков получаются из их электронных аналогов путем замены металлических затворов на раствор электролита (исследуемый образец) и электрод сравнения. Такой электрод сравнения представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем малорастворимой соли AgCl и опущенной в раствор KCl , насыщенный солями AgCl .

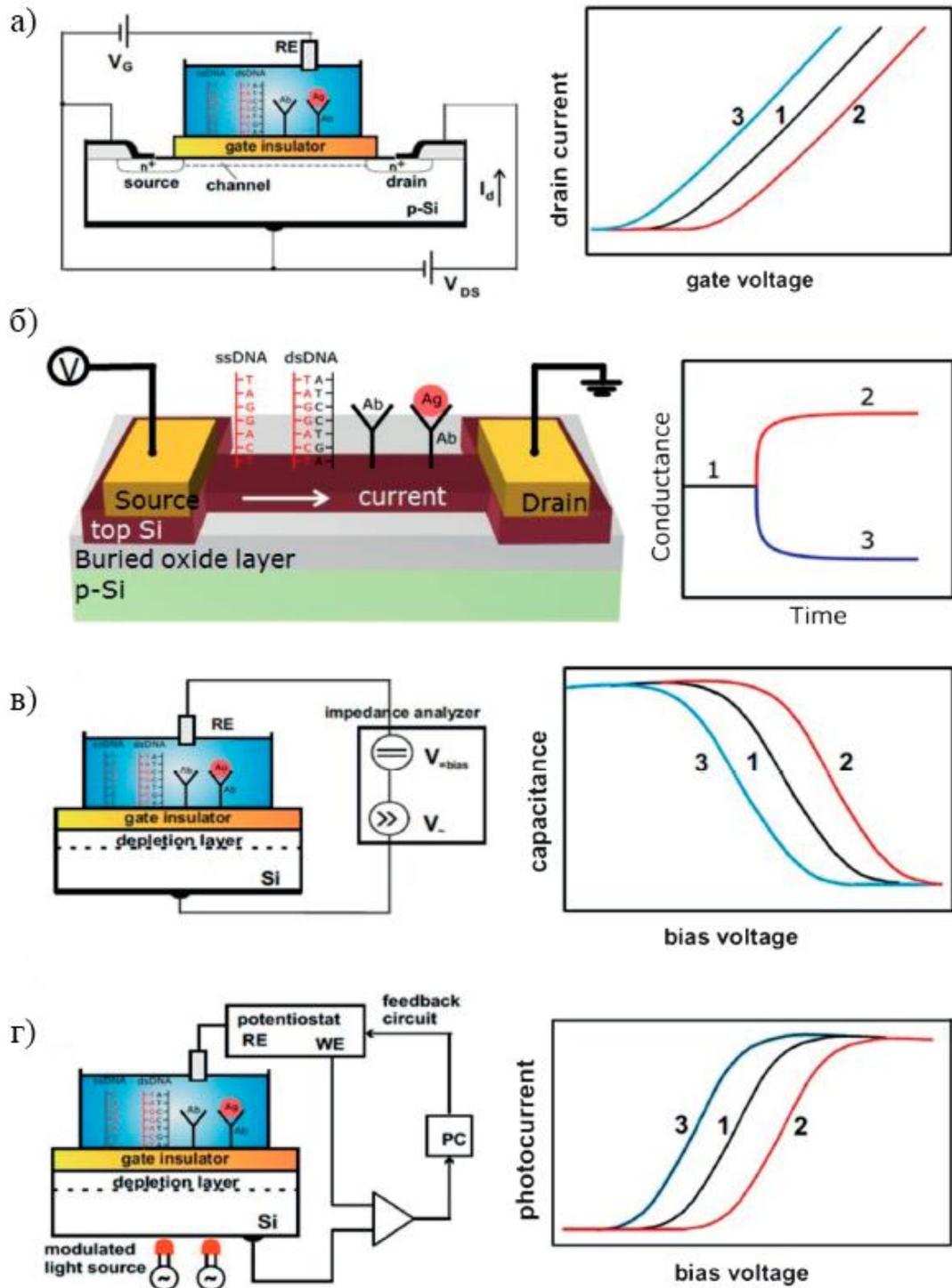


Рисунок 1.1 - Типичные структуры и форма выходных сигналов для *n*-канального ИСПТ (а), полевого транзистора с кремниевой нанопроволокой (б), емкостного датчика (в) и свето-адресуемого потенциометрического сенсора (г). На графиках также показаны сдвиги исходного сигнала сенсора (1) после иммобилизации отрицательно (2) и положительно ионизованных (3) молекул [33]

Структура ИСПТ состоит из кремниевой подложки, например, *p*-типа, с двумя *n*-легированными областями, так называемыми истоком и стоком, разделенными коротким каналом, покрытым изолятором затвора (как правило, это слой SiO₂ или двухслойная структура, состоящая из SiO₂-Si₃N₄, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-Ta₂O₅, SiO₂-ZnO и т.д.). Для сенсоров на основе ИСПТ напряжение затвора V_G прикладывается с помощью электрода сравнения. Когда на затвор наводится достаточный положительный потенциал смещения (по отношению к объему кремниевой подложки), в канале между истоком и стоком индуцируется инверсионный слой *n*-типа (как правило, толщиной менее 10 нм). При постоянном напряжении (V_{DS}) наведенном между истоком и стоком, величина тока стока (I_D) будет определяться эффективным электрическим сопротивлением поверхности инверсионного слоя. Напряжение на затворе модулирует число электронов в инверсионном слое и, таким образом, изменяется активная проводимость в инверсионном слое. Модуляции тока стока I_D напряжением на затворе V_G является основой функционирования химических и биологических сенсоров на основе ИСПТ. Нанесение биообъектов на чувствительный слой приводит к изменению поверхностного потенциала и, как следствие, изменению сопротивления приповерхностного инверсионного слоя [33].

Полупроводниковые наноматериалы, такие как графен, углеродные нанотрубки и кремниевые нанопровода, в настоящее время интенсивно исследуются для возможного применения в микроэлектронике и сенсорике. Наноразмерный полевой транзистор [37] получают путем нанесения на сильно легированный полупроводник со слоем диэлектрика наноразмерного слоя полупроводниковых углеродных нанотрубок. Материал подложки в этом случае функционирует в качестве затвора, в то время как нанотрубка образует проводящий канал. Изменение проводимости в канале, когда поверхность слоя нанотрубок взаимодействует с осажденными из раствора соединениями, может происходить под влиянием двух различных механизмов проводимости. В первом случае, электроны молекулы адсорбата переносятся в нанотрубки, приводя к частичному дырочному обеднению. Для того, чтобы достичь того же тока, напряжение на

затворе должно быть смещено к более отрицательным значениям относительно потенциала плоских зон. Во втором механизме ионизованная биомолекула на поверхности слоя нанотрубок способствует возникновению электрического потенциала, который рассеивает носители заряда в нанотрубках и вызывает уменьшение тока при любом приложенном напряжении на затворе.

К недостаткам всех твердотельных сенсоров на основе полевых транзисторов можно отнести относительную сложность их изготовления и необходимость изоляции металлических контактов истока и стока от раствора, содержащего определяемое вещество. Поэтому представляют интерес твердотельные сенсоры с более простой конструкцией преобразователя, чем полевой транзистор. Например, так называемые свето-адресуемые потенциометрические сенсоры (САПС) или структуры «электролит-оксид-полупроводник».

Поскольку устройства на базе САПС относятся к семейству сенсоров на эффекте поля, то они имеют общие со структурами «электролит-оксид-полупроводник» и «металл-оксид-полупроводник» принципы работы. Структура САПС состоит в своей простейшей форме из кремниевой подложки с дырочной или электронной проводимостью и слоем окисла толщиной до 100 нм [36], на обратную сторону пластины наносится омический контакт. Таким образом, в отсутствие освещения САПС ведет себя как конденсатор на основе структуры «электролит-оксид-полупроводник».

При приложении постоянного смещения между электродом сравнения и омическим контактом с тыльной стороны структуры ширина обедненного слоя в полупроводнике зависит не только от внешней разности потенциалов, но и от поверхностного потенциала, определяемого параметрами структуры «электролит-оксид-полупроводник». В предположении, что напряжение смещения остается постоянным, изменение ширины области обеднения указывает на изменения именно поверхностного потенциала за счет изменений заряда, толщины и других параметров диэлектрика и границ раздела «полупроводник–оксид» и «оксид–электролит».

Для реализации измерений в режиме САПС полупроводник освещается модулированным сфокусированным световым пучком. При поглощении света в полупроводнике генерируются электронно-дырочные пары. Под действием электрического поля ОПЗ происходит разделение генерируемых светом носителей заряда. Это разделение зарядов приводит к смещению зарядов во внешней цепи, связанному с емкостными явлениями. Поскольку световой луч модулированный, то в результате появляется переменный фототок, который является сигналом САПС и может быть обнаружен амперметром. При малых напряжениях смещения обедненный слой в полупроводнике не формируется и фототок равен нулю. Однако с увеличением напряжения смещения фототок увеличивается, пока не достигнет предельного значения. Поскольку напряжение смещения прикладывается поперек структуры, то зависимость фототока от напряжения смещения на графике будет сдвигаться в ответ на изменение концентрации анализируемого вещества. Луч света может быть сфокусирован таким образом, чтобы генерация происходила только на ограниченной области поверхности полупроводника. Следовательно, сигнал датчика будет являться специфичным только для этой области полупроводника. Это позволяет реализовать мультиплексный анализ путем создания на поверхности диэлектрика различных чувствительных областей, каждая из которых является чувствительной для конкретного анализируемого вещества. В этом случае распознавание осуществляется путем последовательной засветки каждой чувствительной области.

Чтобы смоделировать измерения на основе САПС, его структуру можно представить в виде электрической эквивалентной схемы (см. рисунок 1.2), в которой V_{bias} представляет источник постоянного напряжения, R_e - сопротивление электролита, за которым следует емкость интерфейса $C_{\text{interface}}$ (эта комплексная емкость может быть дополнительно более детально расписана с помощью различных предлагаемых моделей). Последовательно к емкости интерфейса, подключена емкость изолятора C_i , которая суммирует емкости всех изолирующих слоев устройства САПС. Электрический ток, обусловленный фотогенерацией электронно-дырочных пар, можно представить, введя в схему источник тока I_p ,

подключенный параллельно емкости пространственного заряда C_{sc} . Емкость C_{ss} добавляется параллельно для учета поверхностных состояний между границей раздела полупроводника и изолятора. Наконец, емкость C_{min} подключается последовательно с сопротивлением R_g для учета временной задержки между процессами генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда в инверсионном слое.

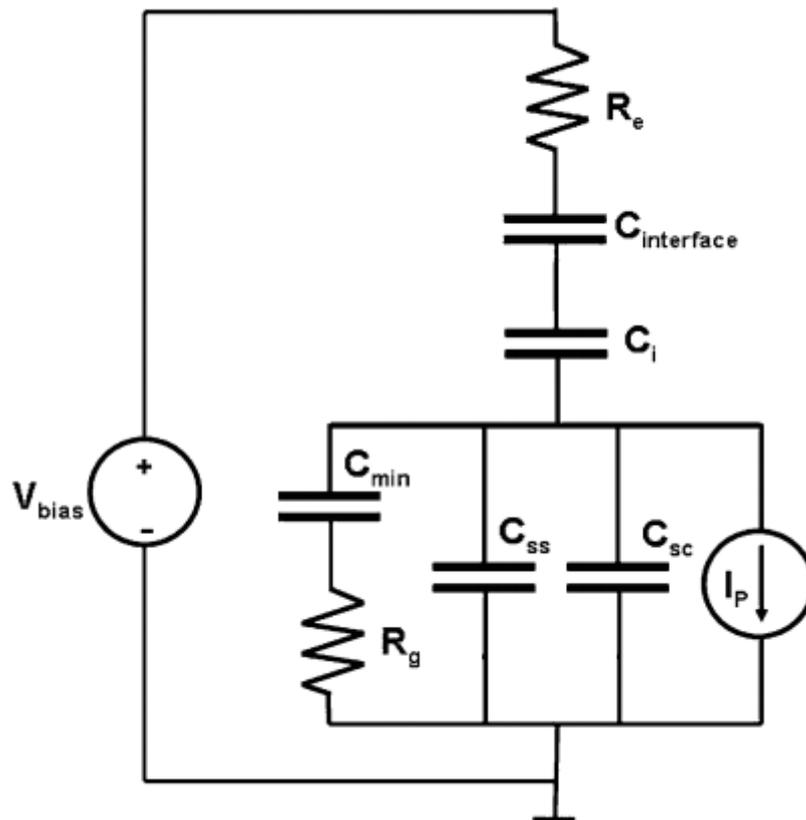


Рисунок 1.2 – Эквивалентная схема структуры САПС и схема её подключения к источнику постоянного напряжения [36]

Основным преимуществом использования фототока в качестве выходного сигнала биосенсора является возможность получения пространственного и временного распределения заряда по поверхности преобразователя (сканирующая фотоиндуцированная импеданс-спектроскопия) [38], что позволяет визуально оценить динамику изменения концентрации анализируемого вещества. Для других применений, не требующих визуального отображения изменения концентрации анализируемого вещества в разных областях поверхности преобразователя,

предпочтительно использовать структуру «электролит-оксид-полупроводник», где измерительным сигналом является импеданс между электродом сравнения в растворе электролита и электродом с обратной стороны полупроводника. Преимуществом этого подхода является то, что при соблюдении нескольких условий, а именно: использование полупроводника с удельным сопротивлением менее $10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, концентрации электролита около $0,1 \text{ M}$, толщины окисла менее 30 nm и частоты измерительного переменного напряжения не более 1 kHz , – измерительная схема структуры упрощается до последовательно подключенных емкости диффузионного слоя Гуи-Чепмена (емкости интерфейса), емкости диэлектрика и емкости области пространственного заряда [24, 39].

Также необходимо отметить, что важным преимуществом твердотельных сенсоров на основе полупроводниковых преобразователей является их совместимость с технологиями микроэлектроники, что позволяет осуществлять массовое производство и изготовление сенсорных матриц.

1.3 Использование органического покрытия для пассивации поверхности полупроводниковых структур

В современной микроэлектронике для пассивации поверхностей полупроводниковых структур часто используются методы нанесения различных покрытий.

Согласно [40-43] термин «пассивация» означает, что поверхность полупроводника становится менее химически активной (химическая пассивация), на ней становится меньше активных центров рекомбинации или сами эти центры становятся менее активными (электрическая пассивация). Эффективность химической и электрической пассивации может различаться [44] и, как правило, рассматривается в зависимости от области дальнейшего применения структуры с пассивирующим покрытием. Для пассивации рабочей поверхности полупроводника на нее наносят соответствующее покрытие, обеспечивающее этой поверхности требуемые качества, например, существенное снижение числа интерфейсных состояний в запрещенной зоне

или предотвращение их образования. При этом отмечается, что необходимо обеспечить достаточную высоту потенциального барьера, чтобы носители заряда из полупроводника не переходили в пассивирующий слой.

Широко используются такие методы пассивации поверхности как осаждение органических или неорганических слоев из раствора, электрохимическое осаждение, осаждение из газовой фазы или вакуумное напыление пассивирующих покрытий. Последние два метода предполагают необходимость использования дорогостоящего оборудования, создание и поддержание рабочих параметров вакуума, плазмы и других режимов работы, что делает их трудо- и энергозатратными.

В работе [45] показаны результаты пассивации кремния с естественным оксидным покрытием в результате плазмохимической микрообработки в среде хладона-14. Показано, что на его очищенной поверхности образуются хемосорбированные комплексы SiC и SiF, которые так же, как при плазменной обработке в среде водорода, пассивируют часть оборванных (ненасыщенных) химических связей поверхностных атомов кремния и уменьшают их поверхностную плотность. Из сравнения энергий разрыва химических связей адкомплексов SiH, SiC и SiF, которые имеют соответственно значения 3,13, 4,55 и 5,6 эВ, в данной работе было показано, что после удаления оксидного покрытия кремния в СВЧ плазме и последующего осаждения в одном вакуумном цикле аморфного карбида кремния плотность ненасыщенных связей поверхностных атомов кремния на гетерогранице должна иметь тенденцию к уменьшению при переходе от микрообработки в среде водорода к микрообработке в среде хладона-14. Это обусловлено возрастанием концентраций и прочностей химических связей соответствующих адкомплексов, которые пассивируют часть ненасыщенных связей поверхностных атомов кремния в процессе очистки от пленочных загрязнений. Максимальная поверхностная плотность ненасыщенных связей соответствующей атомно-чистой поверхности кремния реализуется, как было видно из вышесказанного, при плазменной микрообработке в среде аргона.

В качестве перспективных пассивирующих покрытий для полупроводниковых структур в последнее время всё чаще рассматриваются органические наноразмерные слои. Такие покрытия толщиной 0,5-3 нм являются стабильными и способны обеспечить защиту поверхности не только от окисления, но и от воздействия кислот и щелочей. Ионизованные органические молекулы на поверхности полупроводника влияют на времена жизни неравновесных носителей заряда, генерированных в приповерхностной области полупроводника излучением и т.д. [46]. Таким образом, было показано, что нанесение одного монослоя органического вещества может практически решить проблему пассивации поверхности полупроводника.

В работе [47] обобщены результаты исследований последних лет в области пассивации поверхности такого широко используемого полупроводника как арсенид галлий различными способами. Рассмотрены изменения электронных свойств поверхности и границ раздела при облучении полупроводника ультрафиолетом в вакууме, сульфидной обработке, модификации поверхности атомами фосфора, нанесении покровного гетерослоя $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$. Показана возможность применения новых методов пассивации для уменьшения плотности поверхностных центров рекомбинации и захвата, консервации поверхности и улучшения характеристик электронных приборов.

Существуют также способы одновременной функционализации и пассивации поверхности кремниевых пластин путем электрохимического осаждения тонких органических слоев после предварительной обработки и удаления оксидного слоя методом химического травления для формирования атомарно-гладкой поверхности, которые описаны в [48]. В [48] показано, что при осаждении органического слоя происходит изменение и последующая фиксация значения фотоЭДС во времени, связанные с захватом и удержанием носителей заряда на ловушках созданного интерфейса, что свидетельствует об электрической пассивации поверхности полупроводника. Однако к недостаткам данного способа следует отнести только осаждение органических покрытий, устойчивых к серной кислоте, невозможность использования

высокоомных подложек, использование в технологическом процессе ядовитых и опасных для здоровья соединений (H_2SO_4 и NH_4F).

В работе [2] приведены результаты исследований электрических свойств гибридных структур, состоящих из монослоя 1-октадецена, нанесенного на поверхность кремния, в зависимости от способа пассивации поверхности перед нанесением пленки (водородная и ионная пассивация) и интенсивности подсветки, активирующей реакцию присоединения молекул 1-октадецена к атомам кремния. Монослой 1-октадецена на поверхности кремния стабилен и обеспечивает химическую пассивацию поверхности. Авторы [2] сообщают об обнаружении двух типов ловушек (для дырок и для электронов), плотность которых можно варьировать при нанесении органического монослоя выбором интенсивности подсветки и способом пассивации поверхности. В случае низкого уровня подсветки и(или) использования йодной пассивации поверхности преобладают ловушки для электронов, а в случае высокой интенсивности подсветки и(или) водородной пассивации поверхности — ловушки для дырок. Показана возможность использования данных пленок для обеспечения проводимости в тонких приповерхностных слоях кремния за счет создания режима плоских зон или режима аккумуляции носителей у поверхности.

Таким образом, при пассивации поверхности полупроводника органическим покрытием авторы обращают внимание в первую очередь на подбор химического состава пассивирующего покрытия, иногда – на условия проведения пассивации (например, освещение).

1.4 Способы модификации параметров функциональных слоев твердотельной сенсорной структуры «полупроводник – органическое покрытие» и улучшения её характеристик

Для улучшения характеристик сенсорных структур можно идти по пути подбора и синтеза новых функциональных материалов, а можно искать способы воздействия на компоненты будущей твердотельной сенсорной структуры, приводящие к улучшению её параметров. Наиболее распространенные методы

влияния на характеристики и свойства органических покрытий и гибридных структур «полупроводник – органическое покрытие» можно условно разделить на 3 группы: химические, физические и комбинированные. В данном разделе основное внимание уделяется физическим и комбинированным методам воздействия при формировании функционального полимерного слоя на поверхности полупроводниковой подложки, поскольку использование только химических методов не позволяет достигнуть желаемых результатов. При этом химическим методам посвящено гораздо больше публикаций [49, 50], но очень часто интерпретация результатов, полученных при изменении рН, ионной силы раствора и его концентрации, сводится к изменению зарядового состояния и электростатического взаимодействия полиэлектролитных молекул и наночастиц, находящихся в растворе, то есть к электрофизическим и электрохимическим аспектам технологий.

Так, например, в статье [51] изучалась возможность получения супергидрофобной поверхности образца. Но гидрофобизация поверхности напрямую связана с изменением её потенциала. Изменение поверхностного потенциала проводящей подложки (ИТО) достигалось здесь путём послойного осаждения полимеров с последующим осаждением ионов металла из раствора его соли. Зависимость чувствительности датчиков ДНК, их предел обнаружения, и эффективность на основе теоретической модели электростатических эффектов обсуждены, например, в [52].

Физические методы влияния на параметры твердотельных сенсоров – это обширная группа методов, предполагающих воздействие температуры, вакуума, плазмы, внешних электромагнитных полей [10] и других факторов на структуру, упорядоченность строения, однородность состава, зарядовое состояние и прочие характеристики компонентов сенсорных структур.

Часто экспериментаторы сочетают физические методы воздействия, такие как приложение электрического поля, с изменением ионной силы раствора или его рН. В качестве примера также можно привести работу [53], в которой рассматривается влияние присутствия положительных ионов Си, являющихся

катализатором клик-реакции, на нейтрализацию поверхностного потенциала уже осажденного полимерного покрытия, что уменьшает электростатические силы отталкивания полимерных звеньев. В результате установлено, что при отсутствии ионов Cu в растворе увеличение толщины со временем первоначально нанесенного покрытия не наблюдается. При наличии ионов Cu в растворе полиэлектролита происходит увеличение непрерывного осаждения полимерных звеньев на поверхность подложки и, соответственно, увеличивается возможная максимальная толщина полимерной пленки. Также показано, что скорость нарастания полимерного покрытия может увеличиваться с увеличением концентрации ионов Cu .

Различные виды облучения, в частности освещение из оптического диапазона длин волн материалов и структур в процессе их изготовления [54-57], исследования [58] и эксплуатации [59] также широко используются исследователями для достижения различных целей. В частности, одна из задач, решаемая подбором режима и параметров освещения – это фотостимуляция электронных процессов в полупроводнике, приводящая к изменению проводимости, перезарядке электронных состояний, изменению поверхностного потенциала и электростатического взаимодействия компонентов формируемой структуры.

1.4.1 Влияние электростатического взаимодействия компонентов гибридной сенсорной структуры на её параметры и характеристики

В данном разделе будет рассмотрено влияние изменения заряда компонентов гибридной сенсорной структуры (полупроводника и органических молекул, формирующих покрытие) и, соответственно, изменения электростатического взаимодействия между компонентами в процессе изготовления сенсорной структуры на её характеристики. Наиболее перспективным методом для подобного анализа является метод послойной сборки, который основывается на электростатическом взаимодействии заряженных ионизованных молекул или частиц в водном растворе и поверхности подложки с противоположным знаком.

Это первоначально было предложено и доказано Дехером [60]. Несмотря на широкое применение указанной технологии, проведено достаточно немного исследований в направлении изучения природы протекающих процессов и способов контроля именно электрофизических и морфологических свойств пленок, полученных методом послойной сборки на полупроводниковой подложке.

Авторами [61] было показано, что, управляя силой электростатического взаимодействия, можно изменять конформацию полиэлектролитных молекул в растворе и силы взаимодействия между молекулами в формируемом на подложке слое и между слоем и молекулами на поверхности подложки. Известны теоретические работы [62], в которых рассматривалось влияние плотности поверхностного заряда подложки на толщину адсорбированного слоя полиэлектролита. Теоретическая зависимость толщины адсорбируемого слоя от поверхностной плотности заряда была предложена в [63]. Но в этих работах не предлагались и, тем более, не проверялись на практике методы управления поверхностной плотностью заряда подложки и влияние этого изменения на формирование полиэлектролитного покрытия.

Известно, что приложение электрического поля по нормали к поверхности приводит к изменению электростатического поверхностного потенциала. На этом принципе основывается работа всех структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП). Приложение электрического поля по нормали к поверхности раздела подложка – полиэлектролит в процессе изготовления гибридных сенсорных структур рассматривается в достаточно большом количестве работ, например [64]. Авторами анализируются различные механизмы, оказывающие влияние на конечный результат адсорбции органического слоя. Так, в частности, ими показано, что в процессе электролиза воды и водных сред при потенциалах, превышающих потенциал разложения воды (1,23 В), возможно протекание электрохимических и химических реакций на аноде и катоде. Образовавшиеся таким образом валентно-ненасыщенные частицы (радикалы) обладают повышенной реакционной способностью, что влияет на результат адсорбции [65].

Научная группа, возглавляемая профессором Шефик Сюзер [66] изучала относительную асимметрию границ раздела *n*- и *p*- кремния с тонкими окисными слоями на поверхности (5 нм). С помощью метода послойной сборки на кремниевую подложку, содержащую слой оксида, были нанесены монослой катионного полиэлектролита гидрохлорида полиалиамина (РАН), который был исследован с помощью рентгеновской фотоэлектронной микроскопии при приложении внешнего смещения потенциалов перпендикулярно границе раздела для контроля и изменения заряда, возникающего на поверхности образца. Были зафиксированы несимметричные сдвиги пиков рентгеновской фотоэлектронной микроскопии при изменении полярности приложенного напряжения и изменение соотношения их интенсивностей для азота и кремния. Дана интерпретация этих результатов, основанная на изменении конформации молекул полиэлектролита в покрытии на поверхности полупроводника при изменении полярности внешнего напряжения, приложенного к кремниевой структуре. Также в [66] исследовались ультратонкие пленки, состоящие из полиэлектролитных слоев, осажденные методом послойной сборки, и включающие в себя наночастицы Ag и Cu, обладающие антибактериальной активностью. Данные пленки были исследованы также с помощью измерений рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на различных частотах под воздействием внешнего возбуждения в целях дальнейшего расширения знаний о физико-химической природе этих наночастиц.

1.4.2 Влияние внешних электрических полей и поверхностного потенциала на формирование и характеристики сенсорной структуры «полупроводник – органическое покрытие»

В статье [67] проведено исследование влияния потенциала нанокомпозитов хитозана и углеродных трубок, модифицированных полимерами ПСС и полиэтиленимином (ПЭИ) на их агрегацию при адсорбции на твердой поверхности. Надо отметить, что хитозан также используется для модификации потенциала, например, углеродных нанотрубок, используемых в биосенсорах и других электронных структурах. Выявлено, что для успешного катодного осаждения

нанокomпозитов на основе ПЭИ необходимо применение комплексов ПЭИ с ионами металлов, таких как Ag^+ , Cu^+ , Ni_2^+ , Zn_2^+ . Напряжение смещения, необходимое для успешного нанесения нанокomпозитов на подложку, составило 10-30 В в зависимости от состава композита.

В статье [68] исследовалось влияние внешнего электрического поля на увеличение скорости адсорбции полимерных покрытий. В качестве подложки использовали ИТО, выступающее в качестве катода. При осаждении ПЭИ варьировали рН от 4 до 10 и напряжение смещения от 0,5 до 4 В. При приложении потенциала 1 В и при рН= 4,5 наблюдалась наибольшая скорость осаждения слоя, то есть наблюдалось немонотонное (нелинейное) изменение толщины пленки в зависимости от рН и напряжения, что было объяснено гидролизом воды вблизи анода и, как следствие, увеличением концентрации отрицательных ионов вблизи электрода. В работе [69] теоретически рассматривается изменение конформации молекул в осаждаемых пленках в зависимости от геометрии подложки и ее заряда. Показано, что при решении уравнения Пуассона-Больцмана, учитывая тип полиэлектролита, можно вычислить электростатический потенциал и оптимальную энергию гибридного комплекса.

Таким образом, очевидно, что даже при использовании только так называемых химических методов влияния на процессы формирования наноструктурированных организованных полимерных слоев очень важен учет электростатических взаимодействий и их стимуляция внешними полями, будь то электрическое поле или электромагнитное излучение оптического диапазона.

В статьях [70, 71] предложен метод формирования фотонных кристаллов, основанный на конвекционном осаждении коллоидных частиц на вертикально расположенные подложки в присутствии постоянного электрического поля, направленного перпендикулярно образующейся пленке, и переменного электрического поля в плоскости подложки. Исследуемые образцы представляли собой пленки коллоидных кристаллов, состоящие из полистирольных микросфер диаметром 530 ± 25 нм на стеклянной подложке с проводящим покрытием $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)_x$. Пленки фотонных кристаллов получали как методом вертикального

осаждения с приложением постоянного электрического поля перпендикулярно подложке ($E = 0,25 \text{ В/см}$), так и методом, отличающимся дополнительным приложением переменного электрического поля к пленке в плоскости подложки ($E_k = 0,5 \text{ В/см}$ с частотой 2 Гц). Показано, что дополнительное (планарное) электрическое поле позволяет уменьшить мозаичность структуры и количество дефектов упаковки коллоидных частиц и увеличить размер «доменов». Улучшение качества формирующейся структуры приводит к увеличению интенсивности отражения света в области стоп-зоны (111) фотонного кристалла на 4%.

Для мониторинга процесса нанесения полиэлектролитного покрытия на поверхность полупроводника, а также оценки концентрации адсорбированных ионизованных частиц распространён метод измерения вольт – фарадных характеристик (ВФХ) структуры «электролит – оксид – полупроводник» [4, 72, 73]. Метод основан на изменении поверхностного потенциала после иммобилизации заряженных частиц на поверхности полупроводника, что приводит к изменению ширины ОПЗ и изменению потенциала плоских зон. Причём направление сдвига потенциала плоских зон по оси напряжений на ВФХ зависит от знака заряда адсорбируемых из раствора частиц. Потенциалом плоских зон принято называть такое значение потенциала электрода, при котором падение потенциала в ОПЗ равно нулю, то есть энергетические зоны не искривлены под влиянием поля [74]. Таким образом, о чувствительности твердотельного сенсора судят по тому, на сколько сдвинется потенциал плоских зон на ВФХ при изменении концентрации анализируемого вещества на единицу. Метод ВФХ применяется как для газовых твердотельных сенсоров [75, 76], так и для сенсоров, помещенных в электролит [77].

1.4.3 Влияние освещения на поверхностный потенциал полупроводника и на параметры органического покрытия

Бардин и Браттейн впервые описали поверхностную фото-ЭДС в 1953 году [78]. Они описали вызванное светом изменение поверхностного потенциала в образцах Ge с механически вибрирующим электродом. В 1955 г. Гарретт и Браттейн представили основную теорию фотоиндуцированного изменения

поверхностного потенциала в полупроводнике при его освещении [79]. В том же году Мосс рассмотрел вопрос о диффузии фотогенерированных носителей при измерениях поверхностной фото-ЭДС [80].

В [81] сообщается о сдвиге потенциала плоских зон, то есть положения зоны проводимости и валентной зоны, который возникает при освещении полупроводника (как электронной, так и дырочной проводимости), погруженного в раствор электролита. Величина этого сдвига зависит от интенсивности света и от химического состава электролита. Под поверхностным зарядом понимается накопление неосновных носителей на поверхности. При помощи использования разных электролитов были разделены изменения заряда поверхности, связанные с захватом НЗ поверхностными состояниями и на границе раздела. Сдвиг потенциала плоских зон при освещении полупроводника наблюдается как на вольт-амперных характеристиках (ВАХ), так и на вольт-фарадных характеристиках (ВФХ). Авторы связывают этот сдвиг с изменением падения потенциала на границе «полупроводник-электролит», вследствие накопления неосновных носителей на поверхности полупроводника. Эта зарядка происходит, если неосновные носители образуются при освещении и не могут быть перенесены на ионизованные частицы, адсорбирующиеся на поверхности полупроводника из раствора. При этом происходит изменение искривления краёв зон для полупроводниковых материалов как n -, так и p -типа.

Таким образом, как следует из выше процитированных статей, потенциал плоских зон зависит как от знака заряда ионизованных частиц, из которых состоит органическое покрытие полупроводника, так и от освещения всей структуры. Но в этих работах не уделялось внимания влиянию изменяющегося потенциала полупроводниковой подложки при освещении или адсорбции на свойства наносимого органического покрытия.

Известны работы, в которых описано влияние освещения (как правило, ультрафиолетового диапазона (УФ)) непосредственно на свойства органического покрытия, поскольку УФ поглощается большинством органических молекул. Имеются сведения об изменении параметров адсорбции при облучении светом из

диапазона поглощения молекулами полиэлектролита или раствора. Например, в работе [82] исследовано влияние ультрафиолета на присоединение ионов металла к монослою. Получение и исследование свойств монослоев стеариновой кислоты на поверхности водных растворов солей иттрия и бария под действием УФ изучалось в [83]. Показано, что применение дополнительной УФ-обработки, позволяющей в «мягких» условиях удалять основную часть органической компоненты пленки, приводит к созданию структурно и химически более однородных слоев, чем при использовании традиционной термической обработки. В [84] действие УФ-обработки было изучено на примере пленки, содержащей барий. Изменения, произошедшие в плёнке Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), фиксировали с помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии. Для достижения кристаллической структуры пленка была подвергнута УФ-обработке в течение 5 часов, затем отожжена. Показано, что индуцируемая УФ светом реакция солей жирных кислот с озоном представляет собой «мягкий» способ удаления органической части ПЛБ без ее плавления, приводящий к образованию неорганической пленки высокого качества.

Ряд работ посвящен управлению параметрами уже адсорбированного слоя органических молекул, содержащих азогруппы, с помощью УФ облучения. Данные молекулы изменяют свой дипольный момент под действием излучения в результате изменения конформации молекул. При этом может происходить изменение, как рельефа поверхности [85], так и поверхностного потенциала [86]. Авторами [87] также была показана возможность совмещения наночастиц с азополимерами. В работе [88] было показано, что азосодержащие материалы могут использоваться для нанолитографии, при этом наночастицы играют роль «антенн», усиливающих обратимое изменение рельефа под действием оптического излучения.

Известной является монография [8], где описано явление фотосорбции, то есть изменения сорбционных свойств проводящей, в том числе полупроводниковой, подложки при ее освещении. Но в работе описана исключительно адсорбция/десорбция атомов и молекул из газовой фазы при освещении. В ряде

работ, например, в [89], было показано, что облучение светом полупроводников с энергией кванта выше ширины запрещённой зоны вызывает изменение скорости адсорбции. В частности, в работе [90] было показано, что облучение ультрафиолетом с длиной волны выше края фундаментального поглощения SiC приводит к изменению скорости адсорбции молекул NO₂, что связывают с изменением изгиба зон на поверхности полупроводника. Чем выше изгиб зон, тем выше скорость адсорбции. Кроме того, имеются данные [91] косвенно подтверждающие изменение адсорбционной способности на основании изменения чувствительности полупроводниковых плёночных сенсоров газов на основе SnO₂ и In₂O₃ при освещении.

Группа под руководством Аксиментьевой Е.И. и Монастырского Л.С из Львовского национального университета имени Ивана Франко (Украина) изучала особенности кинетики фотопроводимости пористого Si в условиях адсорбции газа при модулированном фотовозбуждении [92]. Ими были выполнены расчеты фотопроводимости от частоты модуляции света для различных параметров пористости, а также определен диапазон частот, при котором фотопроводимость Si уменьшалась вдвое как функция скорости поверхностной рекомбинации фотоносителей. Показано, что этот диапазон частот, зависит как от концентрации адсорбируемого газа, так и от природы адсорбата через изменение скорости поверхностной рекомбинации. Но в этих работах рассматривается исключительно адсорбция из газовой фазы и не рассматривается изменение параметров адсорбируемого слоя при освещении. Эта же группа занималась вопросами электрохимического получения гибридных наноструктур «проводящий полимер – полупроводник», но уже без использования освещения [93, 94].

Имеются работы, направленные на изучение влияния изменений проводимости и поверхностного потенциала при освещении полупроводниковой подложки на качество адсорбируемого из раствора наноразмерного органического слоя, границ раздела между слоями и на характеристики полученной гибридной системы в целом. Так в работах [54, 55] обнаружено и исследовано влияние освещения на толщину и шероховатость монослоев из поликатионных молекул

полиэтиленимина (ПЭИ), осаждаемых из раствора на кремниевые подложки. Освещение с длиной волны из области поглощения подложки во время адсорбции ПЭИ приводило одновременно к снижению шероховатости и интегральной толщины органического покрытия на кремниевых подложках с электронной и дырочной проводимостью.

В работе [57] изучались туннельные ВАХ структур на основе кремния, как с дырочной, так и с электронной проводимостью в зависимости от шероховатости нанесенного слоя ПЭИ. Предложен новый подход для анализа туннельных ВАХ структуры «металл – диэлектрик – полупроводник», основанный на сочетании двух моделей (Симмонса и Шоттки). Такой подход позволяет оценить изменение изгиба зон и сродства к электрону после осаждения слоя ПЭИ на поверхность полупроводника, в том числе и при освещении. Показано, что осаждение ПЭИ приводит к изменению высоты барьера (менее 25 мэВ). Столь низкое изменение высоты барьера указывает на закрепление уровня Ферми поверхностными состояниями, близкими к нему. Причем изменение высоты барьера зависит от типа проводимости полупроводника – величина барьера увеличивается для *n*-типа и уменьшается для *p*-типа. Это изменение объясняется захватом электронов предпочтительно из ОПЗ полупроводника в присутствии катионного полиэлектролита, например, ПЭИ.

Также помимо исследований нанесения слоев органических молекул при фотостимуляции полупроводниковой подложки, имеется работа [56] о фотостимулированном осаждении наночастиц золота на кремниевой подложке. Для характеристики морфологии поверхности и состава авторы использовали атомно-силовую микроскопию и вторичную ионную масс-спектрометрию. В зависимости от типа проводимости кремния количество осажденных при освещении наночастиц золота либо увеличивается (для *n*-Si), либо уменьшается (для *p*-Si) при облучении. Также было обнаружено, что буферный слой ПЭИ усиливает адсорбцию наночастиц золота, но уменьшает влияние света.

1.5 Выводы по первому разделу

Показано, что остаются не полностью исследованными механизмы взаимного влияния органического слоя на свойства полупроводниковой подложки и, в свою очередь, полупроводниковой подложки на формирование на ней полиэлектrolитного покрытия. Показано, что освещение полупроводника в процессе осаждения органического слоя может привести к изменению параметров (поверхностный потенциал, шероховатость, толщина) этого слоя, что может повлиять на электрофизические и сенсорные характеристики всей твердотельной структуры. Поэтому существует необходимость описания фотоэлектронных процессов в твердотельной структуре при формировании полиэлектrolитного покрытия на поверхности полупроводника (*n*- и *p*-типа проводимости) в условиях его фотостимуляции. Описание принципа такого фотостимулированного осаждения поможет создать функциональные слои на поверхности полупроводника с такими параметрами, которые бы приводили к улучшению сенсорных характеристик структуры «органический слой – оксид – полупроводник», помещенной в электролит.

2 ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ Si И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО ПОКРЫТИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ, ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

В полупроводниковых приборах поверхность и границы раздела играют важную роль. Особенно это проявляется при переходе к микро- и наноразмерам компонентов электронных твердотельных структур. В частности, для устранения нежелательного воздействия поверхности на свойства приборов активно развивается направление, называемое «пассивацией» поверхности. Задачей пассивации в твердотельной электронике является устранение и создание препятствий образования интерфейсных состояний в запрещенной зоне, то есть уменьшение числа центров рекомбинации для носителей заряда (электрическая пассивация) [40]. В данном разделе показаны результаты влияния параметров освещения, типа проводимости и удельного сопротивления полупроводника на электрофизические, фотоэлектрические и морфологические характеристики гибридных структур на основе Si и органического покрытия.

Для выполнения эксперимента использовались монокристаллические кремниевые пластины (SilChem Handels GmbH, Германия) с дырочной (удельное сопротивление $\rho = 10 \text{ }\Omega \cdot \text{см}$ и $4 \text{ k}\Omega \cdot \text{см}$) и электронной ($\rho = 10 \text{ }\Omega \cdot \text{см}$) проводимостью и с кристаллографической ориентацией поверхности (100). Толщина используемых пластин составляла $540 \pm 5 \text{ мкм}$ ($p\text{-Si}$ с $\rho = 10 \text{ }\Omega \cdot \text{см}$), $630 \pm 5 \text{ мкм}$ ($n\text{-Si}$ с $\rho = 10 \text{ }\Omega \cdot \text{см}$).

Для удаления с поверхности кремния органических загрязнений применялась стандартная обработка (“standard clean-1”, SC-1) в перекисно-аммиачном растворе, впервые предложенная Вернером Керном [95]. Для перекисно-аммиачного раствора брали 1 часть H_2O_2 , 1 часть NH_4OH и 4 части деионизованной воды с удельным сопротивлением $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{см}$, подготовленной при помощи установки Milli-Q. Пластины кремния погружали в раствор $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ и кипятили при $74 \text{ }^\circ \text{C}$ в течение 10 минут. Затем подложки промывали в деионизованной воде и сушили в потоке сухого воздуха. В результате такой обработки [96] происходит

частичное травление и доокисление слоя естественного окисла до SiO_2 , а на поверхности происходит активация отрицательно заряженных в воде при $\text{pH} > 3$ ОН-групп. Толщина оксидов обработанных кремниевых пластин была измерена с помощью эллипсометрии и составила $(19 \pm 1) \text{ \AA}$.

Результаты исследований, изложенные в разделе 2, опубликованы в статьях [97-100]. По результатам изучения электрической пассивации поверхности кремниевой структуры полиэлектролитным покрытием и нанесения анионного полиэлектролита также получены патенты на изобретение [101, 102].

2.1 Технология нанесения органического полиэлектролитного покрытия на полупроводниковую подложку

Для нанесения органических полиэлектролитных покрытий на кремниевую подложку был выбран метод последовательной адсорбции, заключающийся в послойном нанесении слоёв органических молекул, которые в водном растворе имеют положительный (катионные полиэлектролиты) или отрицательный (анионные полиэлектролиты) заряды.

Процесс создания покрытий происходит следующим образом. Подложка кремния после перекисно-аммиачной обработки, погруженная в разбавленный раствор поликатионного электролита, имеет отрицательный эффективный заряд поверхности. В растворе в вертикальном состоянии подложка выдерживается время, оптимальное для адсорбции одного монослоя, затем промывается и высушивается. Далее пластина погружается в раствор отрицательно заряженного полиэлектролита на время, необходимое для адсорбции монослоя, после этого пластина промывается и сушится. Так получается один бислой «сэндвича». Поступая аналогичным образом многократно, можно получить пленку желаемой толщины (Рисунок 2.1). Поскольку адсорбция полиэлектролитных молекул обусловлена электростатическим взаимодействием, то на неё будут оказывать влияние такие факторы как: концентрация полиэлектролита, время адсорбции, ионная сила раствора, а также свойства и величина поверхностной плотности заряда подложки.

В данной работе молекулы ПЭИ адсорбировались на поверхность кремния из водного раствора с концентрацией 1 мг/мл в течение 10 минут с последующей промывкой в деионизованной воде ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{см}$) в течение 10 минут и сушкой в потоке сухого воздуха.

В экспериментах, направленных на определение эффективности электрической пассивации поверхности кремния органическим покрытием, молекулы ПЭИ наносили как в темноте, так и при освещении поверхности кремния со стороны раствора при помощи лабораторного лазерного модуля (Wuhan Besram Technology Inc., Китай) мощностью 50 мВт, генерирующего монохроматическое излучение с длиной волны $650 \pm 1 \text{ нм}$. В плоскости подложки поддерживалась плотность мощности освещения 2 мВт/см^2 . В экспериментах, предполагающих широкий диапазон освещенностей использовали галогенную лампу Philips 13186 EPX/EPV с регулируемой мощностью излучения. Такой метод нанесения полиэлектrolитного покрытия из раствора на полупроводник, во время активации последнего излучением из области его поглощения, называется методом фотостимулированной адсорбции (ФСА) [54]. Суть метода заключается в том, что освещение кремниевой подложки светом с длинами волн из области поглощения Si в процессе адсорбции полиэлектrolитных молекул приводит к активации фотоэлектрических процессов в Si, что изменяет поверхностную плотность заряда подложки и, следовательно, электростатическое взаимодействие между ионизованными молекулами и заряженной подложкой. Поскольку результат адсорбции из раствора на полупроводник высокомолекулярных полиэлектrolитных молекул (как правило, это органические материалы) имеет ряд принципиальных отличий [54, 55] от фотостимулированной адсорбции ионов из газовой фазы или от иммобилизации «простых» неорганических ионов из раствора, то этот метод был выделен из общего ряда фотостимулированных методик. Для его успешного применения на практике требовалось проведение дальнейших экспериментов с использованием высокомолекулярных полиэлектrolитных молекул и соответствующая интерпретация результатов. Поскольку в экспериментах по ФСА нагрев подложки при освещении не допустим (для того,

чтобы не активировались процессы десорбции), то температура поверхности подложки контролировалась во время экспериментов с помощью пирометра.

Полученные структуры Si/ПЭИ были исследованы также методом оже-спектроскопии с помощью установки Perkin — Elmer PHI 4300. Проводилась регистрация атомарного азота, который входит в структуру молекул ПЭИ и не содержится в кремниевой подложке [100]. Измерения проводились в 2-х режимах — режиме снятия оже-спектров в некотором диапазоне энергий с регистрацией относительного изменения интенсивностей характерных пиков кремния и азота и в режиме сканирования поверхности при фиксированной энергии оже-электронов, что дает возможность судить об относительном количестве адсорбированного ПЭИ и его распределении по поверхности подложки. Был установлен следующий режим сканирования: ускоряющее напряжение для первичных электронов 3 кВ, шаг сканирования 1 эВ, время накопления сигнала 50 мс, ток эмиссии 125 мкА. Измерения методом оже-спектроскопии подтвердили, что сглаживание поверхности ПЭИ при ФСА происходит при освещении за счет более равномерного распределения молекул ПЭИ на поверхности Si, поскольку наблюдается сужение оже-пика, характерного для азота, при одновременном увеличении его интенсивности.

В качестве анионных молекул в диссертационном исследовании использовали фермент глюкозооксидазы (GOx) из *Aspergillus niger* (Sigma Aldrich). Молекула GOx является димером, который состоит из двух одинаковых субъединиц с молекулярной массой 80 кДа. Каждая из частей содержит одну молекулу флавинадениндинуклеотида (ФАД), которая является активным центром фермента, благодаря чему GOx является катализатором реакции окисления глюкозы. Молекулы GOx растворялись в воде до концентрации 0,5 мг/мл (pH=7,4). Нанесение слоя GOx из раствора проводилось в течение 10 минут как в темноте, так и при освещении.

В результате были сформированы гибридные сенсорные структуры на основе пластины монокристаллического кремния с наноразмерным слоем SiO₂ и двуслойным органическим покрытием Si/SiO₂/ПЭИ/GOx. Исследование

морфологии, поверхностного потенциала и электрофизических характеристик проводились на каждом этапе формирования структур, что позволило отследить и проанализировать изменения, вносимые как перекисно-аммиачной обработкой, так и каждым видом органического полиэлектролитного покрытия.

2.2 Зависимость морфологии и потенциала поверхности кремниевой структуры с полимерным покрытием от длины волны освещения кремниевой подложки

В данном разделе показаны результаты исследований, расширяющие наше знание о том, как влияет освещение полупроводника в процессе нанесения полиэлектролитного покрытия на его параметры. Ранее проведенные исследования, результаты которых приведены в разделе 1 и работах [54, 55], показали, что освещение светом из области поглощения кремния оказывает влияние на толщину и шероховатость покрытия ПЭИ, нанесенного на кремниевую пластину во время её освещения. Результаты исследований, приведенные в данном разделе, направлены на определение длины волны из области поглощения Si, при которой наблюдается максимальное «сглаживание» шероховатости и более однородное распределение электростатического потенциала поверхности у создаваемых гибридных структур. Для проведения исследований использовали лазерные модули с длинами волн $\lambda = 405 \pm 1$ нм, 532 ± 1 нм и 650 ± 1 нм. Для обеспечения одинаковой мощности облучения у поверхности исследуемой структуры использовали нейтральные в видимой области спектра светофильтры (матовые стекла). В результате подбора светофильтров во всех экспериментах интенсивность у поверхности исследуемой структуры составляла 2 мВ/см^2 .

Результаты нанесения ПЭИ в темноте и при освещении контролировались методами сканирующей зондовой микроскопии – атомно-силовой микроскопией (АСМ) и сканирующей микроскопией зонда Кельвина (СМЗК). Для АСМ и СМЗК измерений использовалась зондовая нанолaborатория «NTGRA-Spectra» (NT-MDT, Россия). Сканирование осуществлялось с частотой 0,3–0,5 Гц в полуконтактном

режиме на воздухе с помощью кантилеверов марки НА_NC/W₂C серии «Etalon» (NT-MDT). Для анализа полученных данных использовалось программное обеспечение WSxM 5.0 и Gwyddion 2.45.

Полученные типичные АСМ-изображения для соответствующих образцов показаны на рисунке 2.3. По АСМ- и СМЗК -изображениям определяли с помощью компьютерной обработки значения шероховатости и поверхностного потенциала структур, которые представлены в таблице 2.1.

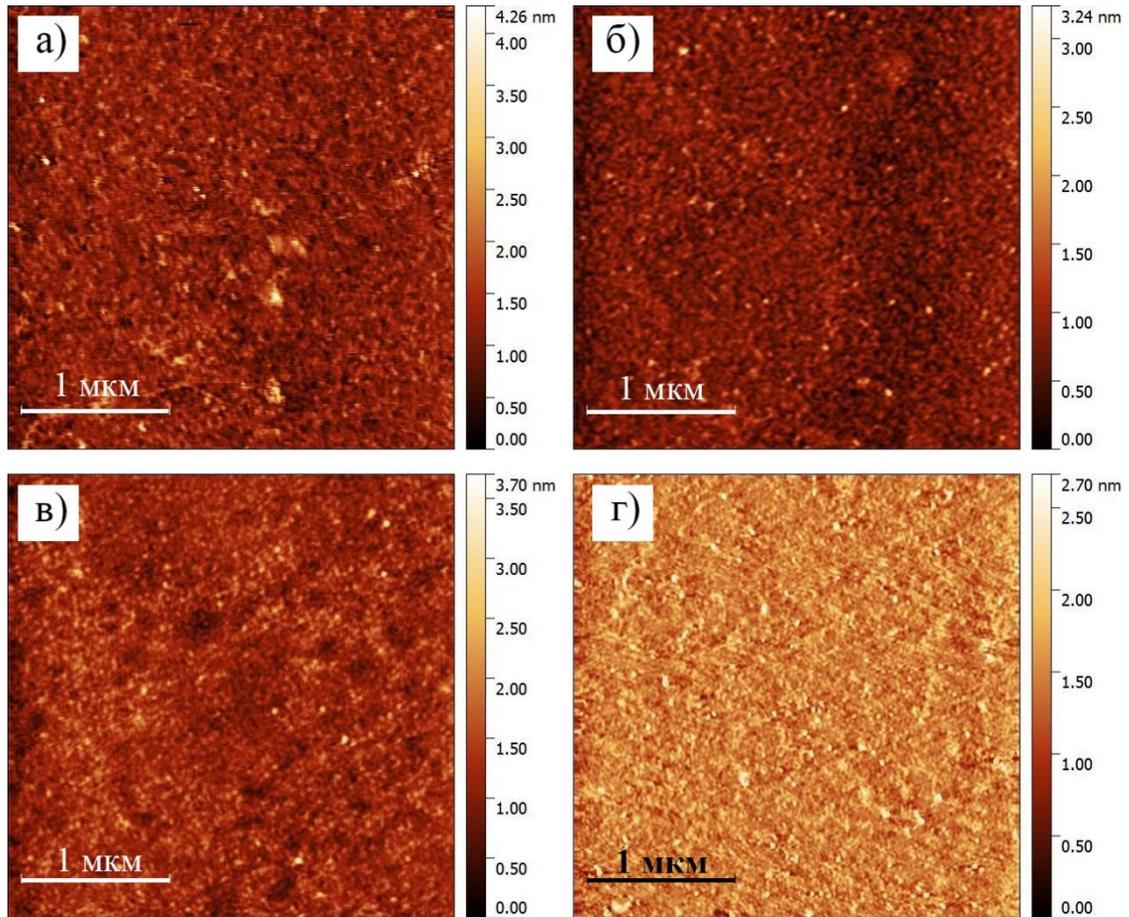


Рисунок 2.3 - АСМ-изображения поверхности *n*-Si после нанесения слоя ПЭИ в темноте (а), а также после нанесения слоя ПЭИ при освещении лазерными модулями с $\lambda = 405$ нм (б), $\lambda = 532$ нм (в) и $\lambda = 650$ нм (г)

Таким образом, по сравнению с “темновой” адсорбцией ПЭИ, наибольшее уменьшение шероховатости и поверхностного потенциала наблюдается при $\lambda = 532$ нм. Это объясняется тем, что ширина области пространственного заряда (ОПЗ) для Si с данным уровнем легирования ($W \approx 800$ нм) и глубина поглощения, на которой интенсивность освещения уменьшается в e раз, при $\lambda = 532$ нм, сопоставимы

(рисунок 2.4). Это приводит к эффективному разделению неравновесных носителей заряда полем ОПЗ и, следовательно, к максимальному его изменению, перезарядке поверхностных электронных состояний (ПЭС) и, в свою очередь, к большему изменению поверхностного потенциала. Изменение поверхностного потенциала при фотостимулированном нанесении вызвано «сглаживанием» слоя ПЭИ [54, 55], что приводит к изменению суммарного потенциала на поверхности гибридной структуры $n\text{-Si/SiO}_2\text{/ПЭИ}$ за счет изменения расстояний от “центра тяжести” зарядов слоев ПЭИ, SiO_2 и ПЭС на границе $n\text{-Si}$ и SiO_2 .

Таблица 2.1 - Определенные по АСМ- и СМЗК -изображениям значения шероховатости и поверхностного потенциала структур $n\text{-Si/SiO}_2\text{/ПЭИ}$ для каждого типа образца

Режим нанесения ПЭИ Измеренный параметр	В темноте	При освещении пластины Si в процессе адсорбции молекул ПЭИ монохроматическим излучением		
		$\lambda=405$ нм	$\lambda=532$ нм	$\lambda=650$ нм
Шероховатость, нм	0,27	0,183	0,13	0,196
Поверхностный потенциал, В	1,100	0,933	0,878	0,928

Таким образом, фотостимулированное нанесение ПЭИ при $\lambda = 532$ нм приводит к большему распрямлению примерно одинакового количества адсорбированных полиэлектrolитных молекул на подложке. В результате этого заряд большинства положительно заряженных аминокрупп, входящих в состав молекул ПЭИ, становится скомпенсированным за счет электростатического взаимодействия с подложкой, что может привести к лучшей электрической пассивации ловушек в SiO_2 и ПЭС на границе Si/SiO_2 . Не скомпенсированный заряд ПЭИ становится минимальным, и вносит наименьший вклад в изменение поверхностного потенциала при нанесении следующего слоя анионного полиэлектrolита.

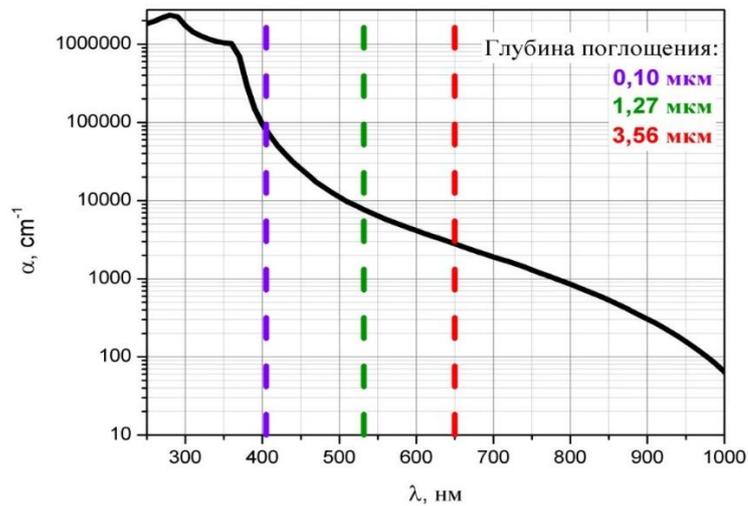


Рисунок 2.4 - Спектр поглощения монокристаллического кремния с указанием длин волн используемых лазерных модулей и глубин, на которых интенсивность освещения в кремнии уменьшается в e раз

Полученные результаты позволяют утверждать, что при адсорбции на поверхность структуры n -Si/SiO₂ молекул ПЭИ для создания более однородного по толщине покрытия слой должен адсорбироваться при облучении светом с длинами волн, поглощаемыми в полупроводнике на глубине, примерно равной ширине ОПЗ, в данном конкретном случае - при длине волны $\lambda = 532$ нм.

2.3 Вольт-амперные характеристики гибридных структур на основе Si/SiO₂ и органического покрытия

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) зависят от характера токопереноса, качества контакта, высоты барьеров в МДП-структурах при модификации их поверхности, изменениях технологического процесса при изготовлении и/или изменении условий измерения характеристик и т.д. Поэтому их анализ является предваряющим элементом исследования гибридной структуры, полученной при модификации одного из её компонентов, а именно слоя полиэлектrolитного покрытия, нанесенного на кремниевую структуру в условиях фотостимуляции.

Для анализа ВАХ полученных гибридных структур была использована модель структур на основе МДП и математическое описание ВАХ

соответствующих структур, используемое в [104]. В большинстве случаев из-за наличия разности работ выхода между металлом и полупроводником такой контакт является не омическим, то есть зависимость силы тока от напряжения имеет нелинейный характер. Если имеется потенциальный барьер для основных носителей заряда (барьер Шоттки), то ВАХ имеет выпрямляющий вид и описывается уравнением [104]:

$$I = I_s \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) = S \cdot A^* \cdot T^2 \cdot e^{\frac{q\phi_B}{k_B T}} \cdot \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right), \quad (2.1)$$

где I_s – ток насыщения, S – площадь контакта, A^* – эффективная постоянная Ричардсона для данного полупроводника, T – температура, q – модуль заряда электрона, k_B – постоянная Больцмана, ϕ_B – высота барьера Шоттки для полупроводника (в данном случае n -типа) [104].

Данное уравнение описывает надбарьерный перенос носителей заряда в результате термоэлектронной эмиссии, характерный для умеренно легированных полупроводников ($N_d < 10^{17} \text{ см}^{-3}$) при не слишком низких температурах (около 300 К). Однако, часто в реальных структурах наряду с термоэлектронным существуют и другие механизмы переноса заряда, такие как туннелирование, рекомбинация в области пространственного заряда (рисунок 2.5) и инжекция неосновных носителей заряда из металла в полупроводник. Также на ток влияет наличие падения напряжения на поверхностных состояниях и токи утечки. Для учёта этих эффектов уравнение (2.1) переписывают следующим образом, вводя в него коэффициент неидеальности (n_{id}) [104]:

$$I = I_s \exp\left(\frac{qV}{n_{id} k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{qV}{k_B T}\right) \right). \quad (2.2)$$

Для идеальных структур коэффициент неидеальности n_{id} равен единице, для реальных – больше единицы. Так как теперь в коэффициенте неидеальности наряду с термоэлектронным учтены и другие механизмы токопереноса, то уравнение (2.4) можно использовать для описания ВАХ МДП-структур с туннельно-тонким диэлектриком, что соответствует случаю исследуемых структур Si/SiO₂/ПЭИ.

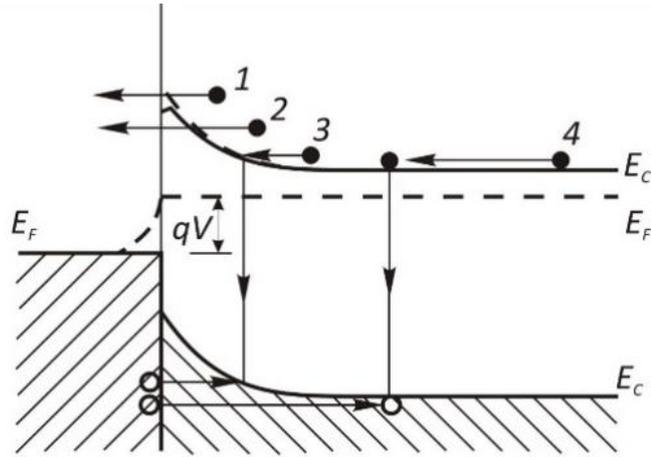


Рисунок 2.5 - Механизмы токопереноса в контакте металл-полупроводник с барьером Шоттки при прямом смещении. 1 – надбарьерный перенос, 2 – туннелирование, 3 – рекомбинация в области пространственного заряда, 4 – инжекция неосновных носителей заряда [104]

Уравнения (2.1) и (2.2) подходят для определения высоты барьера Шоттки ($q\phi_B$) для полупроводников с электронной проводимостью. Кроме того, с помощью уравнения (2.2) можно определить и коэффициент неидеальности n_{id} . Для этого строим ВАХ в координатах:

$$\ln \left[\frac{I}{1 - e^{-\frac{qV}{k_B T}}} \right] = \ln(S \cdot A^* \cdot T^2) + \frac{q}{k_B T} \left(-\phi_B + \frac{V}{n_{id}} \right), \quad (2.3)$$

Коэффициент неидеальности (n_{id}) может быть вычислен из наклона графиков $(\ln I) - V$, а высота барьера Шоттки ($q\phi_B$) – из пересечения линейного участка экспериментальной ВАХ с осью ординат $\ln I$, то есть при нулевом смещении.

Представленный подход успешно использовался авторами [57] для анализа подобных структур и может быть использован для кремниевой пластины с нанометровым окислом на поверхности и нанометровым органическим покрытием. Для практической реализации МДП-структуры на основе Si/SiO₂/ПЭИ и измерения её электрофизических характеристик необходимо создать металлические контакты поверх органического слоя.

2.3.1 Материалы и методы формирования металлических контактов для гибридных структур на основе Si/SiO₂ и органического покрытия

Для получения электрических контактов с целью измерения ВАХ использовался метод термического испарения Al в вакууме при помощи ВУП-5 (вакуумный универсальный пост). Метод термического вакуумного испарения заключается в испарении металла или сплава в вакууме и конденсации его паров на поверхности пластинки (подложки).

Схема установки для получения тонких пленок методом термического испарения металлов и сплавов в вакууме показана на рисунке 2.6. Установка состоит из рабочей камеры, вакуумной системы и пульта управления.

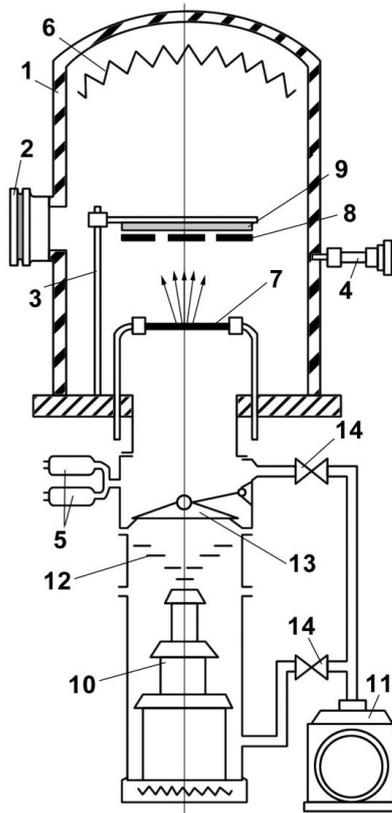


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема вакуумной установки [105]: 1 – рабочая камера; 2 – смотровое окно; 3 – держатель; 4 – натекаТЕЛЬ; 5 – манометры; 6 – нагреватель; 7 – испаритель; 8 – трафарет (маска); 9 – подложка; 10 – паромасляный насос; 11 – форвакуумный насос; 12 – охлаждаемая ловушка; 13 – затвор; 14 – вентили

Рабочая камера 1 выполнена в виде цилиндрического колпака из нержавеющей стали со смотровыми окнами 2, краном для напуска воздуха - натекателем 4 и манометрами 5 для измерения давления. Этот колпак устанавливается на базовой плите, через которую проходят все провода от колпака. Вакуумно-плотное соединение рабочей камеры с базовой плитой достигается с помощью прокладки из эластомера, обладающего незначительным газовыделением. Внутри рабочей камеры расположены нагреватели 6 для обезгаживания, испаритель 7 для нагрева напыляемых веществ, трафарет (маска) 8, обеспечивающий заданную конфигурацию тонкопленочного слоя, и подложка 9, на которой конденсируется испаряемое вещество.

Вакуумная система представляет собой последовательно соединенные диффузионный 10 и форвакуумный 11 насосы. Первоначальное удаление основной массы воздуха из рабочего объема установки производится форвакуумным насосом по трубопроводу, соединенному через вентиль 14 с откачиваемым объемом. На входе диффузионного насоса установлен маслоотражатель, ловушка 12 и затвор 13, отделяющий входной патрубок диффузионного насоса от рабочего объема.

Как указано на рисунке 2.7 на тыльную сторону кремниевой пластины наносился сплошной алюминиевый электрод, а поверх органического покрытия - через маску со встречно-штырьевой топологией. Алюминий осаждался при давлении $4 \cdot 10^{-4}$ торр и силе тока $I=100$ мА. При напылении металлической пленки использовался тигель из тантала.

На рисунке 2.7 показаны полученные структуры на основе монокристаллического кремния и слоя полиэтиленimina (ПЭИ).

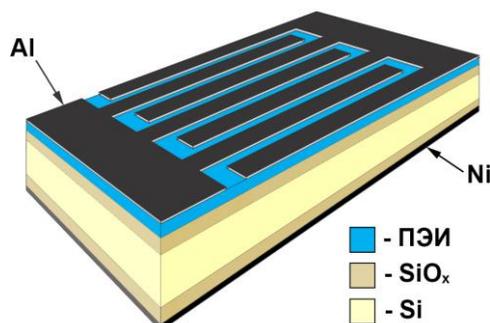


Рисунок 2.7 – Схематичное изображение структуры образцов

Необходимо отметить, что температура плавления полиэтиленimina составляет $73-75^{\circ}\text{C}$. Подложка в процессе напыления специально не нагревалась. При помощи тонкопленочного термоэлектрического преобразователя (термопары) контролировалась температура подложки при напылении, и было получено, что в процессе напыления поверхность подложки не нагревается более, чем до 70°C .

2.3.2 Вольт-амперные характеристики гибридных структур на основе Si/SiO₂ и органического покрытия, измеренные в темноте и при освещении

В данном разделе показаны результаты изучения вольт-амперных характеристик (ВАХ) до и после модификации поверхности структур Si/SiO₂ нанометровым слоем полиэлектролита. Изучены характеристики структур Si/SiO₂ и Si/SiO₂/ПЭИ на основе низкоомных ($10\ \Omega\cdot\text{см}$) полупроводников обоих типов проводимости и на основе высокоомного ($4\ \text{к}\Omega\cdot\text{см}$) Si *p*-типа. Измерения характеристик проводилось на установке Agilent B1500A.

Измерения ВАХ на каждом образце проводились в интервале напряжений U от -5 до 5 В в пяти точках образца с усреднением по пяти характеристикам в каждой точке. Потенциал подавался на зонд, а нижний (тыльный) электрод МДП-структуры заземлялся (схематичное изображение структуры показано на рисунке 2.4). ВАХ образцов приведены на рисунках 2.8 и 2.9.

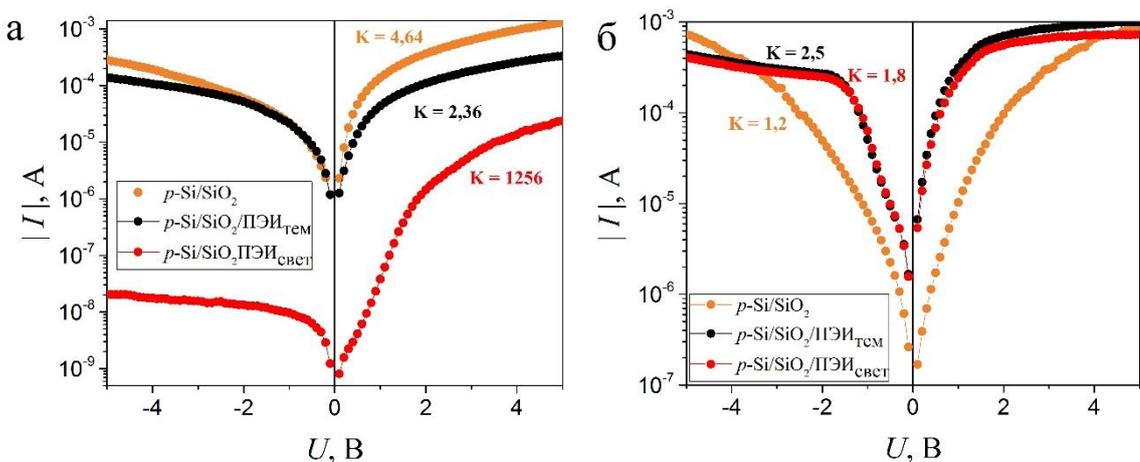


Рисунок 2.8 – Вольт-амперные характеристики структур на основе низкоомного кремния *p*-типа, измеренные в темноте (а) и при освещении (б). K – коэффициент выпрямления ВАХ

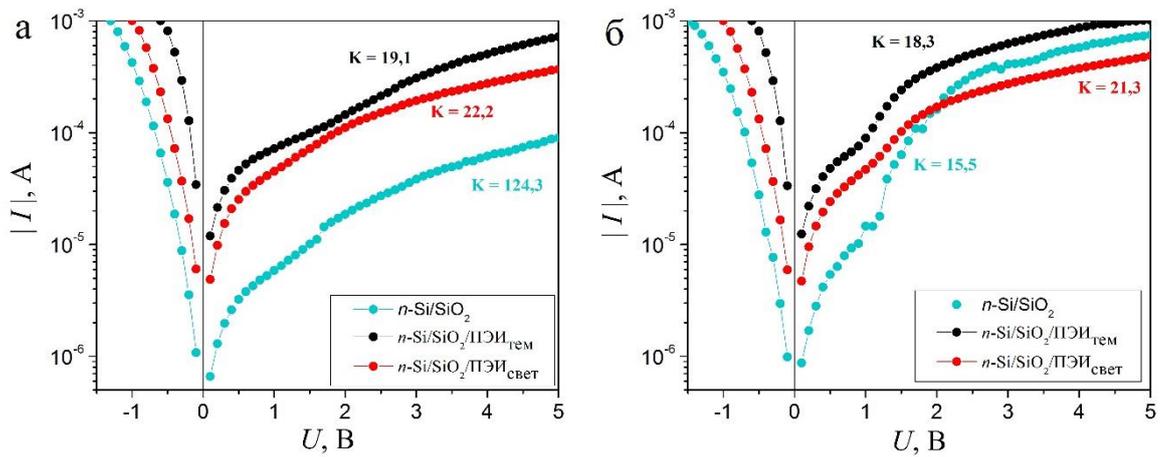


Рисунок 2.9 – Вольт-амперные характеристики структур на основе низкоомного кремния n -типа, измеренные в темноте (а) и при освещении (б). K – коэффициент выпрямления ВАХ

Из рисунков 2.8 и 2.9 следует, что на вольт-амперные характеристики структур Si/SiO_2 оказывает существенное влияние не только нанесение нанометрового покрытия ПЭИ, но и в каких условиях наносилось это покрытие – в темноте или при освещении.

2.3.3 Расчёт коэффициента выпрямления вольт-амперных характеристик

ВАХ для p -Si (рисунок 2.8), измеренные в направлении перпендикулярном плоскости подложки, наглядно демонстрируют, что слой ПЭИ уменьшает токи, как на прямой, так и на обратной ветвях, изменяя коэффициент выпрямления K , который определяется как:

$$K = \frac{I_{\text{пр}}}{I_{\text{обр}}} \quad (2.4)$$

где $I_{\text{пр}}$ – максимальное значение тока на прямой ветви ВАХ при $U_{\text{пр}}$; $I_{\text{обр}}$ – величина тока на обратной ветви ВАХ при смещении, равном по величине и противоположном по знаку $U_{\text{пр}}$.

Несимметричность ВАХ структур Si/SiO_2 без ПЭИ объясняется перекисно-аммиачной обработкой верхней поверхности пластины, формирующей на ней

отрицательный заряд и, как следствие, несимметричность ОПЗ у верхнего и нижнего контактов структуры: на *p*-Si ОПЗ (обедненная основными носителями) у верхнего контакта уменьшается, что приводит к увеличению тока, а для *n*-Si ток через верхний контакт уменьшается за счет увеличения ширины обедненного слоя.

Слой ПЭИ, нанесенный в темноте, снижает K у темновых ВАХ структур *p*-Si/SiO₂ примерно в 2 раза либо остается примерно на том же уровне, а слой ПЭИ, нанесенный при освещении, наоборот, существенно увеличивает K (до нескольких порядков величины). Значения токов при прямых и обратных смещениях при этом уменьшаются (рисунок 2.8а).

Для структур на основе *n*-Si (рисунок 2.9а) нанесение слоя ПЭИ в темноте и при освещении приводит к увеличению тока, протекающего через структуру *n*-Si/SiO₂, при прямом и обратном смещении. При этом симметричность ВАХ относительно нуля существенно повышается (K уменьшается в 5-6 раз, причем при ПЭИ, нанесенном при освещении, K уменьшается в меньшей степени).

Несмотря на различный характер изменения ВАХ после нанесения ПЭИ, все изменения (и для *n*-Si, и для *p*-Si) при нанесении ПЭИ в темноте связаны с положительным зарядом молекул ПЭИ, а изменения ВАХ после фотостимулированного нанесения ПЭИ объясняются изменениями свойств ПЭИ, описанными в [54].

Слой ПЭИ, нанесенный в темноте, является плохим диэлектриком (диэлектриком с большими токами утечки) ввиду неплотного и неоднородного распределения молекул ПЭИ на поверхности полупроводника. Поэтому при толщинах такого слоя до нескольких нм, он не приводит к повышению сопротивления структуры за счет собственного сопротивления. Изменения, как это написано выше, связаны только с положительным зарядом молекул ПЭИ, который влияет на ширину ОПЗ в Si: в *n*-Si - уменьшает, а в *p*-Si – увеличивает ОПЗ.

В случае, когда слой ПЭИ наносится при освещении, согласно [54] за счет более сильного электростатического взаимодействия молекул органического покрытия и кремния происходит изменение конформации адсорбированных молекул ПЭИ и, как следствие, получается более плотная упаковка молекул ПЭИ в

слое. Эти изменения характеристик ПЭИ, связанные непосредственно с фотостимулированной адсорбцией полиэлектролитных молекул на полупроводник, приводят к улучшению диэлектрических свойств слоя ПЭИ за счет существенного уменьшения токов утечки.

Рассмотрим ВАХ описанных выше структур, но у которых измерение токов проводилось при освещении кремниевой структуры со стороны, на которой проводилась перекисно-аммиачная обработка и затем наносился слой ПЭИ. Освещение поверхности структуры в процессе измерения ВАХ, как и ожидалось, приводит к увеличению тока как на прямой, так и на обратной ветвях ВАХ для кремния обоих типов.

Причём при освещении структуры $p\text{-Si/SiO}_2$ без слоя ПЭИ ВАХ становится практически симметричной ($K = 1,2$) за счет увеличения токов при обратном смещении. Поскольку интенсивность используемого освещения достаточна для достижения состояния плоских зон, то ограничения по току на обратной ветви определяются уже только сопротивлением SiO_2 и ПЭИ.

Для структур $n\text{-Si/SiO}_2$ при освещении в процессе измерения изменяются токи только на обратной ветви ВАХ, причем наибольшая фоточувствительность наблюдается для структур $n\text{-Si/SiO}_2$ без слоя ПЭИ (K уменьшается в 5 раз ток на обратной ветви увеличивается на порядок), а после нанесения слоя ПЭИ освещение в процессе измерения незначительно (на 3-4 %) уменьшает коэффициент выпрямления.

2.3.4 Расчёт коэффициента неидеальности и эффективной высоты потенциального барьера

Поскольку перекисно-аммиачная обработка и последующее нанесение наноразмерного слоя ПЭИ приводит к существенному изменению симметричности ВАХ изучаемых структур, то для оценки влияния адсорбированного слоя ПЭИ на ВАХ кремниевой структуры имеет смысл рассчитать значения коэффициента неидеальности n и эффективной высоты потенциального барьера φ_B ,

определяемого изгибом зон Si, слоями SiO₂ и органического покрытия, по формулам 2.1 – 2.3.

В таблице 2.2 показаны изменения значений φ_B при нанесении на поверхность структуры Si/SiO₂ катионного полиэлектролита в темноте и на свету, рассчитанные с использованием экспериментальных ВАХ, представленных на рисунках 2.8 и 2.9. Из рассчитанных значений видно, что барьер φ_B при осаждении ПЭИ в темноте изменяется в среднем на 20 мВ, но противоположным образом для *n*-Si и *p*-Si: понижается в первом случае и увеличивается во втором. Для *p*-Si максимальные изменения φ_B (+218 мВ) характерны для низкоомного *p*-Si, пассивированного при освещении. Значения *n* практически неизменны и близки к единице при нанесении ПЭИ (*n* = 1,02) и незначительно возрастают только для низкоомного *p*-Si, пассивированного при освещении (до значения *n* = 1,05). Для *n*-Si значения *n* в большей степени отличаются от единицы (*n* = 1,16) и при нанесении ПЭИ *n* еще возрастает (до *n* = 1,20).

Таблица 2.2 - Значения эффективного потенциального барьера φ_B и коэффициента неидеальности *n* для Si после перекисно-аммиачной обработки, после пассивации Si слоем ПЭИ в темноте и после фотостимулированной пассивации

Расчетные параметры	Si/SiO ₂ без ПЭИ			Si/SiO ₂ , пассивированная ПЭИ					
				в темноте			при освещении		
	<i>p</i> -Si, 10 Ω·см	<i>p</i> -Si, 4 kΩ·см	<i>n</i> -Si, 10 Ω·см	<i>p</i> -Si, 10 Ω·см	<i>p</i> -Si, 4 kΩ·см	<i>n</i> -Si, 10 Ω·см	<i>p</i> -Si, 10 Ω·см	<i>p</i> -Si, 4 kΩ·см	<i>n</i> -Si, 10 Ω·см
<i>n</i>	1,02	-	1,16	1,02	-	1,20	1,05	-	1,17
φ_B , мВ	681	743	728	718	755	713	899	766	670

Проанализируем полученные результаты. Идеальная ВАХ ($n=1$) учитывает только надбарьерный перенос носителей заряда. В реальных МДП-структурах в зависимости от их вида существенную роль могут играть такие процессы, как токи утечки по поверхности, туннелирование носителей между энергетическими состояниями в запрещенной зоне и через слой туннельно тонкого диэлектрика, рекомбинация и генерация носителей в области ОПЗ полупроводника, сопротивление объема полупроводника и диэлектрической прослойки, инжекция носителей из контактов и т.д. [104]. В общем случае значение коэффициента неидеальности определяет отношение высоты потенциального барьера при надбарьерном механизме протекания тока к высоте потенциального барьера, реально преодолеваемой носителями заряда [106]. Для установления механизма токопереноса, приводящего к некоторому отклонению от идеальности, требуются дополнительные исследования (например, при различных температурах), не являющиеся темой этого исследования. Но, исходя из строения исследуемой структуры и условий проведения эксперимента, предполагается вклад в проводимость туннельного тока. Влияние туннельного механизма может проявляться при толщинах барьера менее 10 нм. В наших экспериментах это соответствует случаю, когда область обеднения в Si отсутствует – например, при освещении и реализуется состояние «потенциала плоских зон», при котором толщина барьера определяется наноразмерными слоями SiO₂ и ПЭИ.

Поскольку нанесение ПЭИ для структур на основе *p*-Si увеличивает n , и ϕ_B то здесь можно ожидать также вклад в проводимость процессов генерации и рекомбинации носителей заряда в ОПЗ. Для *n*-Si нанесение ПЭИ уменьшает барьер, но увеличивает коэффициент неидеальности, причем в случае ПЭИ, нанесенного при освещении, отклонение от идеальности наиболее существенное. Здесь более вероятен туннельный механизм протекания тока, приводящий к неидеальности ВАХ.

2.4 Электрическая пассивация поверхности кремния органическим покрытием и её оценка на основе емкостных характеристик

Проблема пассивации поверхностных электронных состояний (ПЭС) и стабилизации их электрического заряда при изготовлении полупроводниковых приборов остается актуальной, поскольку состояние поверхности и границ раздела в тонкопленочных оптоэлектронных приборах имеет определяющее значение для воспроизводимости и стабильности характеристик. Кроме того, пассивирующие покрытия часто выполняют дополнительные функции, например, могут использоваться в качестве просветляющего покрытия в оптоэлектронных структурах [107], или буферного слоя в биодатчиках [33] и т.д. В частности, нанесение органического покрытия на кремний позволяет повысить функциональные характеристики получаемых структур за счет специфических свойств материала покрытия, а также провести пассивацию поверхности.

В данном разделе показаны результаты изучения влияния фотостимулирования кремния на эффективность пассивации структур $p\text{-Si/SiO}_2$ и $n\text{-Si/SiO}_2$ катионным полиэлектролитом полиэтиленимином (ПЭИ), проведенной посредством анализа вольт-фарадных (ВФХ) характеристик, частотных зависимостей емкости, а также изменения работы выхода электронов (РВЭ) из кремния после модификации его поверхности нанометровым слоем полиэлектролита.

2.4.1 Емкостные характеристики кремниевых структур с органическим покрытием, полученным в условиях фотостимуляции полупроводника

Для всех описанных в подразделе 2.1 структур были измерены ВФХ и частотные зависимости емкости при приложении напряжения перпендикулярно поверхности подложек.

Кроме того, поскольку изменения, вызываемые фотостимулированным нанесением органического покрытия, 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.

Так как вид экспериментальных ВФХ всех типов исследуемых структур соответствовал высокочастотным ВФХ для МДП-структур (рисунок 2.10), то это позволяет применить известную методику расчета плотности поверхностных электронных состояний (ПЭС) N_{ss} из значений емкости и потенциала плоских зон [108, 109].

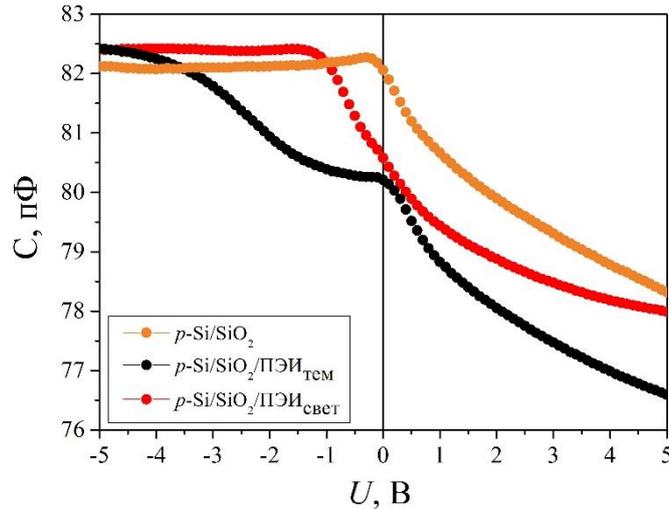


Рисунок 2.10 – Типичные вольт-фарадные характеристики структур на основе низкоомного p -Si, измеренные в темноте (частота измерительного напряжения 400 кГц)

Из частотных C - f -характеристик, измеренных в диапазоне частот 1 кГц – 1 МГц (рисунок 2.11), были рассчитаны времена релаксации заряда ПЭС по 2-х частотной методике [110-112]:

$$\tau = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{C_1^2 - C_2^2}{(C_2 \cdot f_2)^2 - (C_1 \cdot f_1)^2}} \quad (2.5)$$

где C_1 и C_2 — значения емкости на частотах f_1 и f_2 в Гц, соответственно. Значение частоты f_2 выбиралось таким, чтобы величина емкости на этой частоте была в e раз меньше, чем при f_1 . Если на исследуемых участках C - f -характеристики сигнал не успевал уменьшиться в e раз, то использовались верхние и нижние значения емкости на соответствующем участке (рисунок 2.11).

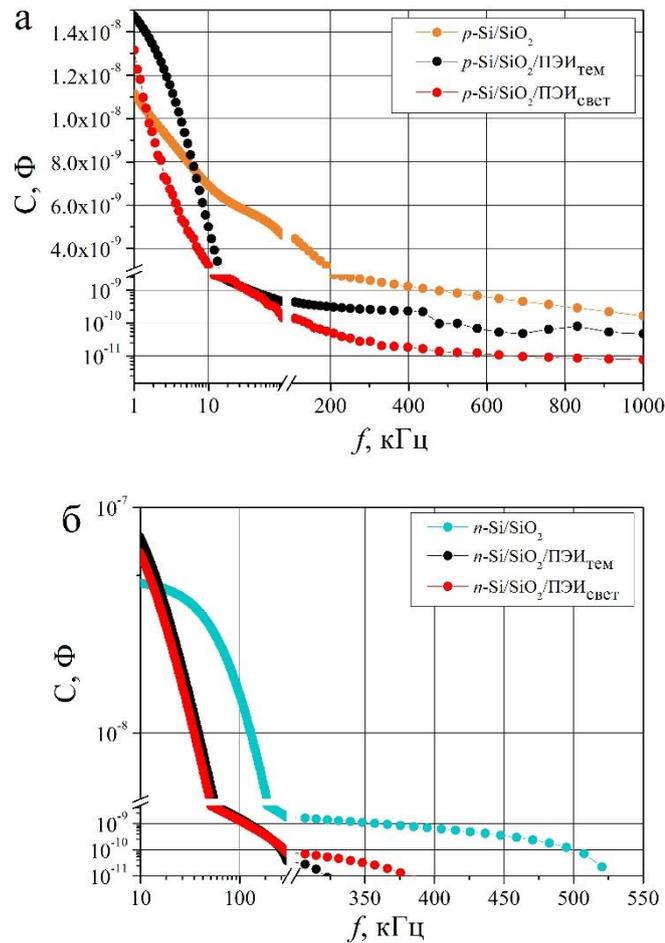


Рисунок 2.11 – C - f характеристики исследуемых структур на основе пластин p -Si (вверху) и n -Si (внизу)

Необходимо отметить, что на зависимостях емкости исследуемых МДП-структур от частоты напряжения можно выделить участки быстрого и медленного снижения емкости с увеличением частоты, что необходимо учитывать при расчете τ .

2.4.1.1 Зависимости поверхностной плотности электронных состояний и времени релаксации их заряда от интенсивности освещения кремниевых структур во время адсорбции на их поверхность полиэтиленimina

Результаты расчета τ и N_{ss} , полученные в результате обработки экспериментальных ВФХ для всех типов полученных структур, приведены на рисунке 2.12, из которого следует, что наибольшее изменение параметров (τ

изменяется на порядок и более, N_{ss} уменьшается почти на 2 порядка) происходило до значений освещенности 800–1000 лк.

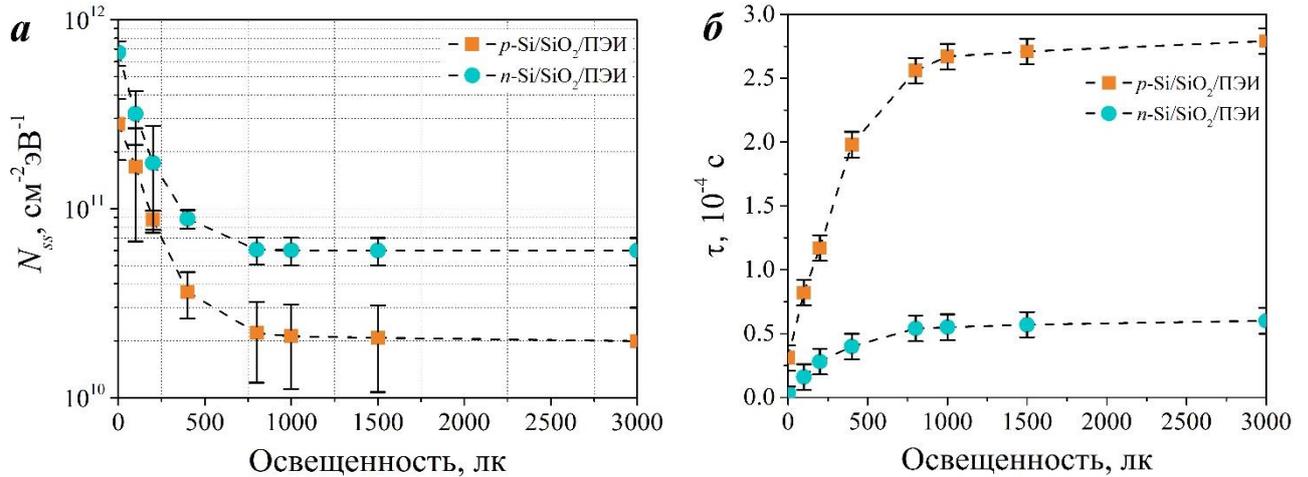


Рисунок 2.12 - Влияние интенсивности освещения, применяемого во время адсорбции ПЭИ на поверхность кремниевых структур, на поверхностную плотность заряженных ПЭС (а) и время релаксации заряда ПЭС на границе Si/SiO₂ (б)

При дальнейшем увеличении освещенности эти параметры изменяются незначительно, поэтому изучение влияния фотостимуляции полупроводниковой структуры Si/SiO₂ в процессе нанесения молекул ПЭИ на параметры Si n - и p -типов проводилось уже при постоянной освещенности, равной 1000 лк.

2.4.1.2 Зависимости поверхностной плотности активных состояний и времени релаксации их заряда при фотостимулированной адсорбции слоя полиэтиленimina от типа проводимости полупроводниковой структуры

Результаты вычислений N_{ss} , сгруппированные по типу обработки поверхности структуры Si/SiO₂ и стратифицированные по типу проводимости Si, представлены в таблице 2.3.

Анализ полученных значений, показывает, что нанесение слоя ПЭИ приводит к уменьшению интегральной плотности заряженных ПЭС N_{ss} , при этом освещение во время пассивации позволяет значительно улучшить конечный результат. Так для n -Si и высокоомного p -Si нанесение ПЭИ в темноте практически

не приводит к пассивации N_{ss} (смотри таблицу 2.3), но при освещении полупроводника в процессе нанесения ПЭИ плотность заряженных ПЭС уменьшается для высокоомного p -Si почти в 3 раза, а для n -Si – более чем в 10 раз. В случае низкоомного p -Si эффект пассивации заметен уже при «темновом» нанесении ПЭИ (N_{ss} уменьшается почти в 2 раза), но фотостимулированная адсорбция увеличивает этот эффект дополнительно в 20 раз.

Таблица 2.3 – Значения плотности N_{ss} для Si/SiO₂ после перекисно-аммиачной обработки, после пассивации Si/SiO₂ в темноте и после фотостимулированной пассивации слоем ПЭИ

Расчетные параметры	Si/SiO ₂ без ПЭИ			Si/SiO ₂ , пассивированная ПЭИ					
				в темноте			при освещении		
	p -Si, 10 Ω·см	p -Si, 4 kΩ·см	n -Si, 4 Ω·см	p -Si, 10 Ω·см	p -Si, 4 kΩ·см	n -Si, 4 Ω·см	p -Si, 10 Ω·см	p -Si, 4 kΩ·см	n -Si, 4 Ω·см
N_{ss} , 10 ¹⁰ см ⁻¹ эВ ⁻²	53,4 ±10	4,69 ±0,9	57 ±9	24,5 ±5	4,05 ±0,8	61 ±9	1,2 ±0,5	1,71 ±0,3	5,29 ±0,3

Анализ частотных зависимостей емкости исследуемых структур показал, что на полученных $C-f$ кривых можно выделить участки быстрого и медленного снижения емкости с увеличением частоты напряжения, которым соответствуют медленные и быстрые ПЭС. Результаты расчетов τ , представленные в таблице 2.4, наглядно демонстрируют эффективность фотостимулированной адсорбции ПЭИ на кремниевую пластину для стабилизации заряда и тем самым уменьшения концентрации электрически активных ПЭС на её поверхности. Результаты также для удобства анализа и интерпретации сгруппированы по типу обработки поверхности структуры Si/SiO₂ и стратифицированы по типу проводимости Si.

Таблица 2.4 - Значения времен релаксации τ для Si/SiO₂ после перекисно-аммиачной обработки, после пассивации Si/SiO₂ слоем ПЭИ в темноте и после фотостимулированной пассивации

Расчетные параметры	Si/SiO ₂ без ПЭИ			Si/SiO ₂ , пассивированная ПЭИ					
				в темноте			при освещении		
	<i>p</i> -Si, 10 Ω·см	<i>p</i> -Si, 4 kΩ·см	<i>n</i> -Si, 10 Ω·см	<i>p</i> -Si, 10 Ω·см	<i>p</i> -Si, 4 kΩ·см	<i>n</i> -Si, 10 Ω·см	<i>p</i> -Si, 10 Ω·см	<i>p</i> -Si, 4 kΩ·см	<i>n</i> -Si, 10 Ω·см
τ_f , мкс	0,25	0,21	0,96	0,34	0,68	1,1	7,11	0,76	1,8
τ_s , мкс	38	83	4,4	78	90	15	280	123	29

Из таблицы следует, что для структур на основе низкоомного *p*-Si произошел рост значений времен релаксации τ_s медленных состояний в 3–3.5 раза, а значения времен τ_f , характеризующих быстрые ПЭС, увеличились более чем в 20 раз по сравнению с проведением пассивации слоем ПЭИ в темноте. По сравнению с не пассивированной структурой увеличение составило, соответственно, в 30 раз для τ_f и более чем в 7 раз для τ_s .

Для высокоомного *p*-Si изменения τ по сравнению со структурой, пассивированной в темноте, менее выражены: на 28 % для τ_s и в 10 раз для τ_f .

Для *n*-Si τ_s увеличилось по сравнению с темновой адсорбцией почти в 2 раза и в 6,5 раз по сравнению с не пассивированной структурой. Время τ_f , характеризующее быстрые ПЭС, возросло, соответственно, на 60 % и в 2 раза.

Таким образом, ФСА ПЭИ на кремниевую структуру оказывает в случае *n*-Si большее пассивирующее влияние на медленные состояния (ловушки в оксиде и на его поверхности), а в случае *p*-Si – на быстрые ловушки на границе Si/SiO₂.

Эффективность ФСА в случае низкоомного (высоколегированного) кремния выше, так как вклад в генерацию неравновесных носителей заряда увеличивается

за счет генерации носителей с примесных уровней, число которых в низколегированном p -Si очень мало.

Полученные изменения времен, характеризующих перезарядку медленных и быстрых состояний, ожидаемо должны привести к стабилизации электрофизических характеристик, уменьшению скорости поверхностной рекомбинации и снижению шумов исследуемой структуры.

2.4.2 Фотоэлектронные процессы в кремниевой структуре при фотостимулированном нанесении полиэлектrolитного органического покрытия

Объяснить эффект фотостимулированной пассивации Si полиэлектrolитом и его влияние на плотность поверхностных электронных состояний N_{ss} и времена релаксации заряда ПЭС τ можно, используя модель перезарядки электронных состояний, качественно представленную на рисунке 2.13.

Эффективный заряд поверхности кремниевой пластины, как известно, определяется зарядами ПЭС, ловушек в слое оксида, а также состоянием поверхности. Знак заряда ПЭС обычно соответствует знаку заряда основных носителей, а заряд ловушек в объеме SiO_2 , как правило, является положительным [104]. Эффективный заряд поверхности определяется также ее предварительной обработкой: после перекисно-аммиачной обработки он отрицательный (в результате закрепления OH-групп на поверхности SiO_2), после осаждения ПЭИ — положительный, причем положительный заряд ПЭИ лишь частично компенсируется зарядом OH-групп.

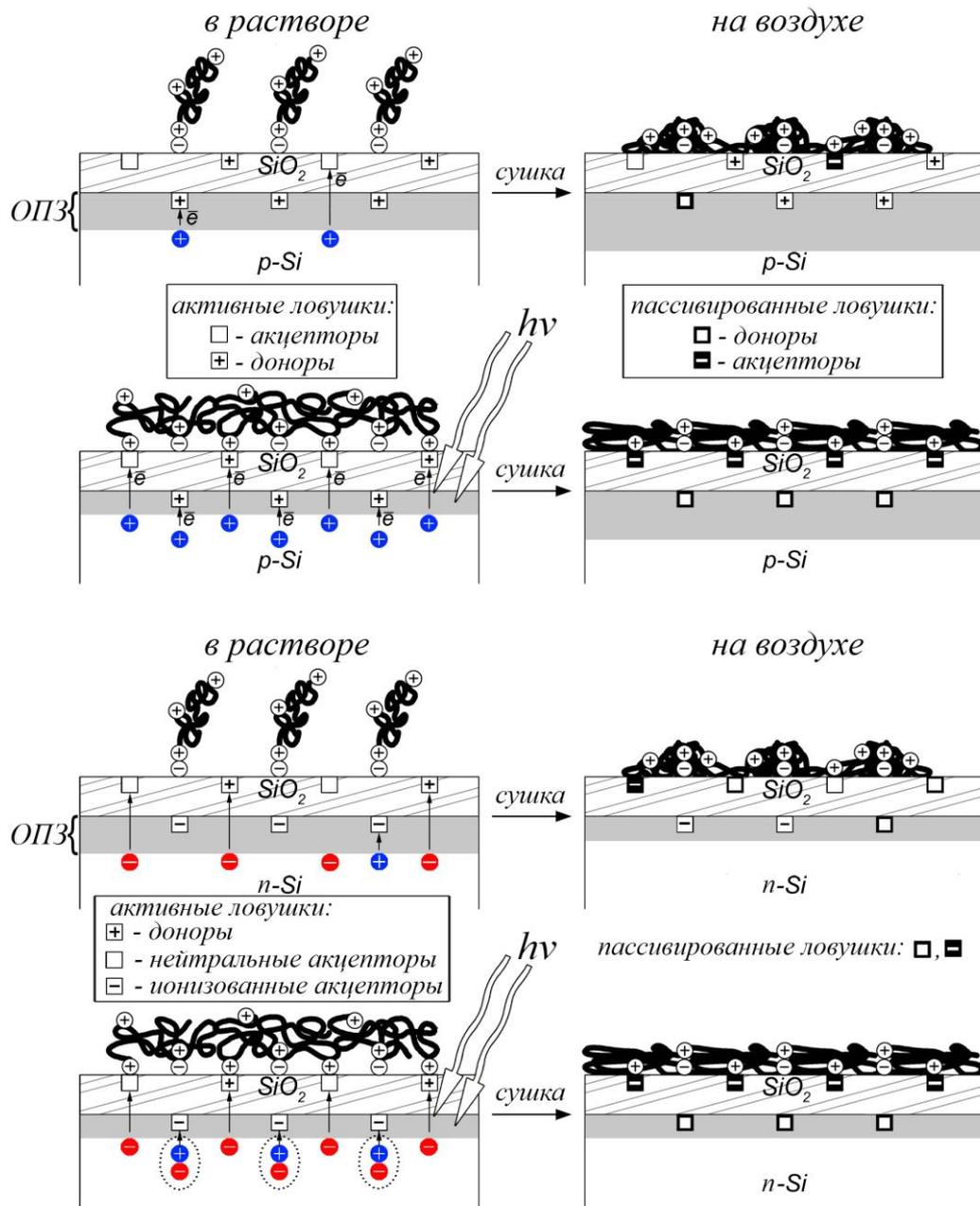


Рисунок 2.13 – Схематичное изображение конформационной перестройки молекул ПЭИ и изменения морфологии итогового полимерного покрытия при фотостимулированном нанесении ПЭИ

При освещении Si светом с длинами волн из области его поглощения генерируются электронно-дырочные пары, которые разделяются полем вблизи границы Si/SiO₂. Величина и направление электрического поля определяются эффективным зарядом ПЭС, ловушек в оксиде и адсорбированных на SiO₂ молекул, и в случае иммобилизации молекул ПЭИ этот заряд положительный. Поэтому при освещении во время адсорбции ПЭИ неравновесные электроны будут дрейфовать

из объема Si к границе Si/SiO₂ (рисунок 2.13) и частично захватываться «быстрыми» ПЭС. Наличие некомпенсированного положительного заряда адсорбированных молекул ПЭИ способствует как удержанию электронов на ПЭС, так и их туннелированию в слой SiO₂, захвату ловушками внутри слоя и на «медленные» ПЭС поверхности оксида (рисунок 2.13). В результате происходит стабилизация зарядового состояния этих уровней и электрофизических параметров структуры в целом.

Различие в эффективности пассивации *n*-Si и *p*-Si при фотостимулированном нанесении ПЭИ объясняется следующим образом. Без освещения в процессе осаждения ПЭИ описанные процессы лимитируются количеством электронов у поверхности, являющихся неосновными носителями заряда в *p*-Si, и слабым электростатическим взаимодействием заряда молекул ПЭИ и ПЭС кремниевой структуры. При освещении, благодаря наличию неравновесных электронов, достигается максимально возможное электростатическое взаимодействие органического покрытия и ПЭС полупроводника, что обеспечивает его эффективную пассивацию. В *n*-Si достаточно равновесных («темновых») электронов, поэтому большее влияние ФСА оказывает на стабилизацию заряда «быстрых» ПЭС на границе Si/SiO₂.

2.4.3 Анализ изменения работы выхода электронов с поверхности Si/SiO₂, модифицированной полиэлектролитным покрытием, в темноте и при освещении

Для проверки и развития модели электронных процессов в полупроводниковой структуре при нанесении на неё полиэлектролитного покрытия были проведены измерения контактной разности потенциалов с целью определения работы выхода электронов (РВЭ) до и после осаждения ПЭИ на Si/SiO₂, а также при кратковременном периодическом включении и выключении освещения во время измерения поверхностного потенциала методом зонда Кельвина [113].

Измерения электрофизических параметров проводились бесконтактным методом, в основе которого лежит измерение контактной разности потенциалов методом зонда Кельвина в темноте и при освещении. Метод используют для полупроводниковых структур, в которых при освещении светом определённых длин волн в приповерхностных областях происходит поглощение квантов света, что приводит к генерации неравновесных носителей заряда (ННЗ) – электронов и дырок. Это приводит к возникновению дополнительной разности потенциалов между поверхностью и объемом кристалла. Данный метод позволяет определить такие параметры, как изгиб зон на поверхности, диффузионную длину и время жизни неосновных носителей заряда.

В данной работе измерения методом зонда Кельвина проводились с помощью установки «ДФ» Besoke GmbH (рисунок 2.14), состоящей из генератора, синхронизирующей электроники, зонда, осциллографа, держателя образцов и осветителя (лазерного источника). Зондом служила золотая сетка диаметром 10 мм с размером ячейки порядка 100 мкм. Для облучения использовался лабораторный лазерный модуль (Wuhan Besram Technology Inc., Китай) мощностью 50 мВт, генерирующий монохроматическое излучение с длиной волны 650 ± 1 нм. В плоскости подложки поддерживалось плотность мощности освещения 2 мВт/см². Измерения проводились при комнатной температуре на фиксированном расстоянии менее 1 мм между зондом и образцом.

Последовательность проведения измерений была следующая. После закрепления образца в держателе устанавливалось равновесное значение разности потенциалов между зондом и образцом в темноте. После чего начиналась запись значений потенциала во времени: сначала регистрация проводилась в темноте, потом при освещении. Причём каждый раз выдерживалось некоторое время (от 1 до 3 минут) между переключениями для установки стационарных значений.

Зонд находится в электрическом контакте с образцом и колеблется на среднем расстоянии d от образца (рисунок 2.14).

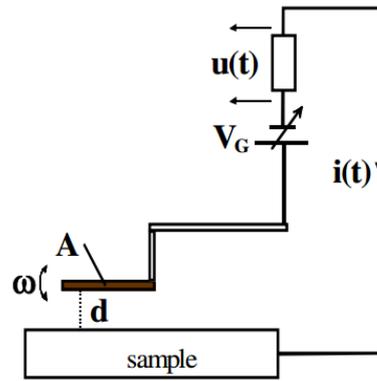


Рисунок 2.14 – Принципиальная схема метода зонда Кельвина

Когда контакты приведены в равновесие, возникает контактная разность потенциалов, которая равна разнице работ выхода двух материалов. Это приводит к возникновению электрического поля между двумя пластинами конденсатора (образца и сетки). Изменения расстояния из-за колебаний сетки приводят к изменениям электрической емкости и, следовательно, тока $i(t)$ в соответствии с:

$$C(t) = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d_0 + \delta \sin(\omega t)} = \frac{Q(t)}{V_c} \quad (2.6)$$

$$i(t) = \dot{Q} = \frac{-V_c \varepsilon\varepsilon_0 S \delta \omega \cos(\omega t)}{(d_0^2 (1 + \delta/d_0) \sin(\omega t))^2} \quad (2.7)$$

где d_0 – среднее расстояние между зондом и поверхностью образца; δ – амплитуда колебаний зонда. Экспериментально противодействующее напряжение V_G корректируется до тех пор, пока $i(t)$ не исчезнет, и не будет измерена контактная разность потенциалов $V_c = -V_G = \Delta\Phi/q$, где $\Delta\Phi$ – разность работ выхода электронов из образца и зонда.

На рисунке 2.15 приведены результаты этих измерений для структур на основе n - и p -Si. Максимальная освещенность поверхности образца составляла 3000 лк. РВЭ (Φ) из образца рассчитывалось по формуле:

$$\Phi = \Phi_M + q\varphi_{\text{КРП}} \quad (2.8)$$

где Φ_M — РВЭ из зонда (для золота — 5,11 эВ), а $\varphi_{\text{КРП}}$ — контактная разность потенциалов (КРП).

На рисунке 2.16 с помощью зонных диаграмм пояснены изменения $q\varphi_{\text{КРП}}$, наблюдаемые экспериментально в процессе измерений $\varphi_{\text{КРП}}$ методом зонда

Кельвина, на исходных образцах, обработанных в перекисно-аммиачном растворе, и на образцах со слоем ПЭИ при освещении.

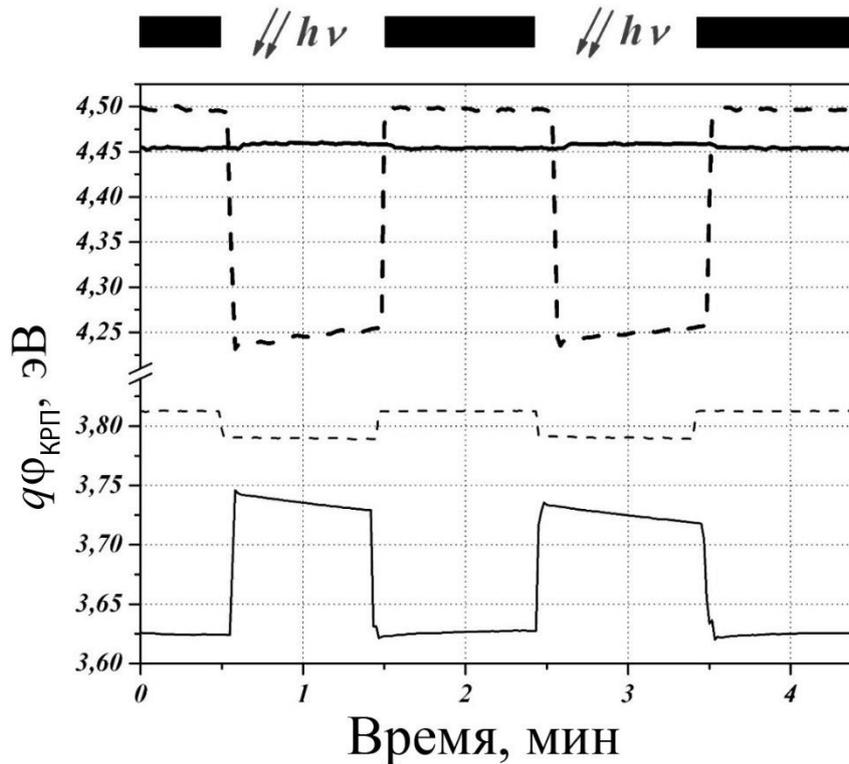


Рисунок 2.15 - Изменение работы выхода при освещении для n -Si (пунктирная линия) и p -Si (сплошная линия) после перекисно-аммиачной обработки (толстая линия) и после адсорбции ПЭИ (тонкая линия)

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 более значительные по модулю изменения РВЭ при освещении наблюдаются у структур на основе p -Si (рисунок

2.15). 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.

Изменения контактной разности потенциалов между зондом и поверхностью структуры Si/SiO₂, возникающие за счет появления на её поверхности слоя ПЭИ, при измерении РВЭ методом зонда Кельвина иллюстрирует зонная диаграмма (рисунок 2.16).

На рисунке 2.16 показано расположение уровня Ферми, соответствующее потенциалу на зонде, компенсирующему $q\phi_{\text{КРП}}$, что и отражено на рисунке отсутствием приповерхностного искривления зон. Для измерения РВЭ проводились измерения в темноте и на свету, что также отражено на рисунке с учетом специфики изменений для *p*-Si и *n*-Si. Зонную диаграмму дополняет пространственное наложение на неё областей расположения зарядов ПЭИ, ОН-групп (иммобилизованных на поверхности Si/SiO₂ после перекисно-аммиачной обработки), зарядов ПЭС в темноте и при освещении, фиксированного заряда в SiO₂ и заряда, захваченного в результате туннелирования электронов, возникшего в процессе осаждения ПЭИ из Si в SiO₂. Зонные диаграммы на рисунке 2.16 иллюстрируют фотоэлектронные процессы в гибридной структуре Si/SiO₂/ПЭИ, описанные выше.

Таким образом, проведенный комплекс экспериментальных исследований и анализ их результатов позволяют предположить, что большие по модулю изменения РВЭ при освещении у готовой структуры на основе *p*-Si (рисунок 2.16) связаны с неполной стабилизацией зарядов ПЭС и большей долей в общем количестве заряженных ПЭС после нанесения ПЭИ, чем в случае *n*-Si. ФСА катионного полимера позволяет снизить значения N_{ss} и РВЭ у *n*-Si и *p*-Si с различной эффективностью.

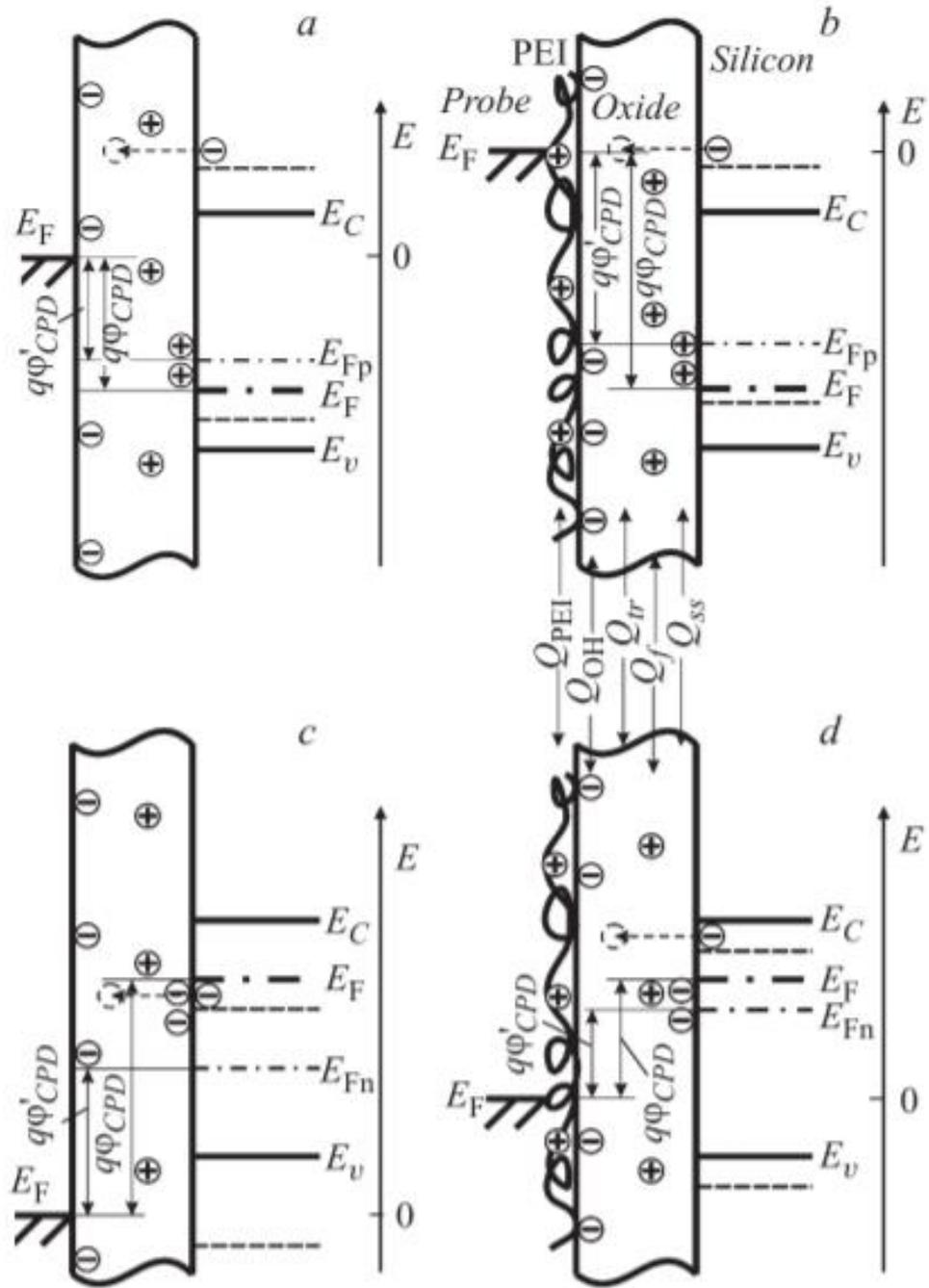


Рисунок 2.16 - Зонные диаграммы, иллюстрирующие изменения $q\phi_{KPC}$ при измерении РВЭ методом зонда Кельвина, для p -Si и n -Si после перекисно-аммиачной обработки (а и с соответственно) и после осаждения ПЭИ (b и d соответственно). Пунктир — положения уровней E_C , E_F , и E_V при освещении; ϕ_{KPC} и ϕ'_{KPC} — КРП между зондом и образцом в темноте и при освещении соответственно; Q_{PEI} , Q_{OH} , Q_{ss} , Q_f , Q_{tr} — заряды ПЭИ, ОН-групп, ПЭС, фиксированный и захваченный при туннелировании электронов заряд в SiO_2 , соответственно

Результаты могут использоваться в случаях, когда вдоль поверхности Si имеются области чередования *p*- и *n*-типов проводимости. В этих случаях возможно контролировать с помощью освещения плотность адсорбированных поверх слоя ПЭИ отрицательно заряженных нанообъектов (наночастиц, фрагментов ДНК, ферментов и т. п.), поскольку на этот процесс определяющее влияние оказывает эффективный заряд поверхности кремниевой структуры и соотношение РВЭ с поверхности адсорбируемых объектов и подложки.

2.5 Влияние фотоэлектронных процессов в полупроводнике на формирование покрытия из полианионных молекул

Большинство датчиков, работающих на полевом эффекте, имеют не один органический слой на поверхности полупроводника, а несколько. При использовании метода иммобилизации полиионных молекул из раствора чередуются осаждаемые слои полианионных и поликатионных молекул [60]. Нанесение на поверхность структуры Si/SiO₂/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 в данном разделе приведены результаты изучения эффективности фотостимулированного нанесения молекул анионного полиэлектролита на поверхность Si/SiO₂/ПЭИ.

В качестве анионного полиэлектролита был взят раствор молекул фермента глюкозооксидазы (GOx). Молекулы GOx имеют эффективный отрицательный заряд в водном растворе при pH > 4,2, то есть являются полианионами. Выбор GOx для изучения влияния освещения на формирования покрытия из полианионных молекул обусловлен также тем, что комбинация слоев ПЭИ и GOx используется при изготовлении биодатчиков. Нанесение фермента осуществлялась из водного раствора с концентрацией GOx 0,5 мг/мл в течение 10 минут.

2.5.1 Зависимость морфологии и потенциала поверхности покрытия из полианионных молекул от уровня освещенности кремниевой подложки

Полученные АСМ-изображения (рисунок 2.17) образцов Si/SiO₂/ПЭИ после адсорбции слоя молекул фермента глюкозооксидазы (GOx) в темноте и при освещении наглядно демонстрируют значительное влияние освещения и типа проводимости Si на поверхностную плотность иммобилизованных молекул GOx (N_{GOx}). Из сканов на рисунке 2.17 и диаграммы на рисунке 2.18 следует, что освещение существенно увеличивает число иммобилизованных на *n*-Si молекул GOx в указанном диапазоне освещенностей (почти в 7 раз при максимальном уровне освещенности (2200 лк) по сравнению с темновым нанесением) и уменьшает количество иммобилизованных молекул GOx на *p*-Si (более чем в 3 раза).

Так же, как и в экспериментах с поликатионными молекулами ПЭИ была проведена серия экспериментов осаждения GOx на поверхность гибридной структуры Si/SiO₂/ПЭИ при разных уровнях освещенности белым светом. Поскольку для эксперимента было необходимо обеспечить широкий диапазон освещенностей использовали галогенную лампу Philips 13186 EPX/EPV с регулируемой мощностью излучения.

Кремний в основе используемых в экспериментах структур был разного типа проводимости, но с одинаковым уровнем легирования и кристаллографической ориентации поверхности. Проведенная в программе Gwyddion обработка АСМ-изображений позволила количественно оценить изменение N_{GOx} от освещенности подложки исходя из известных параметров молекулы GOx (6,0 нм×5,2 нм×7,7 нм) с учетом ограничений метода измерения [114, 115]. Результаты представлены в виде диаграммы (рисунок 2.18).

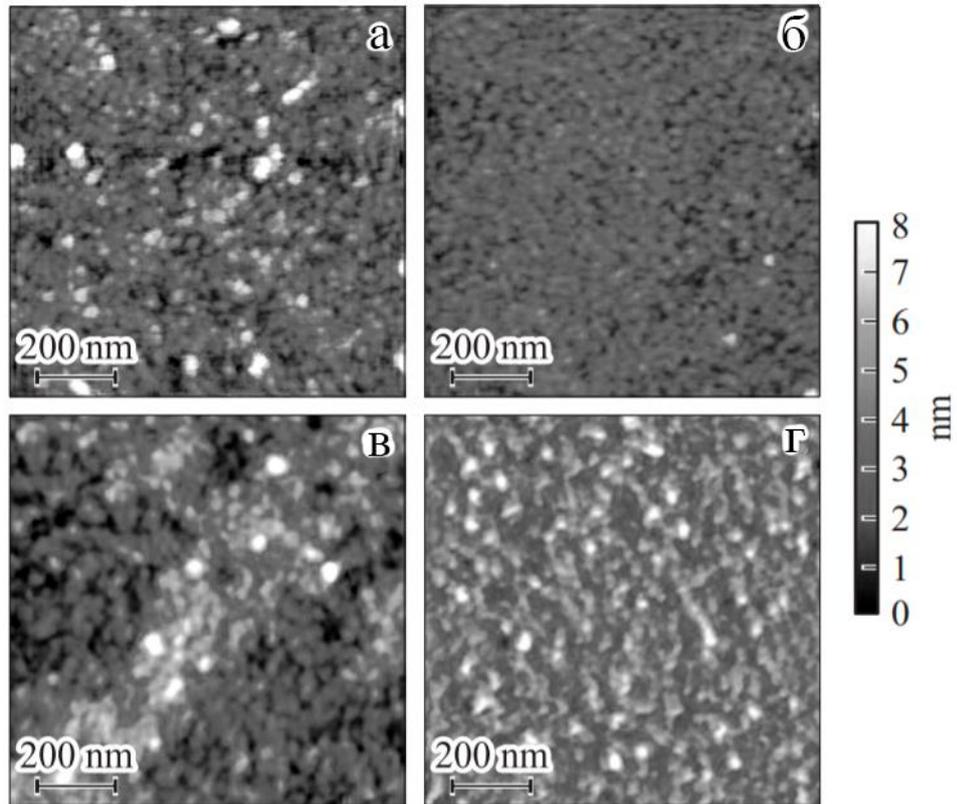


Рисунок 2.17 - АСМ-изображения структур p -Si/SiO₂/ПЭИ/ГОх (а, б) и n -Si/SiO₂/ПЭИ/ГОх (в, г) после нанесения слоя молекул ГОх в темноте (а, в) и при освещении (22000 лк) пластины Si во время адсорбции (б, г) соответственно

Таким образом, показано, что влияние освещения на скорость адсорбции ГОх более высокое при использовании в качестве подложки n -Si.

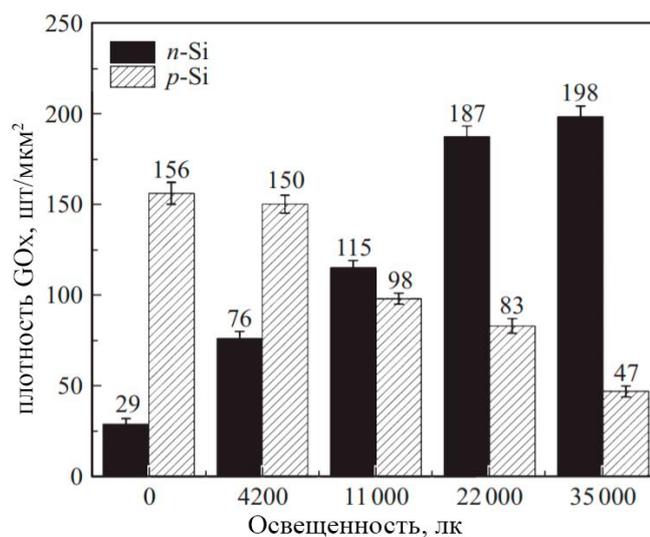


Рисунок 2.18 - Изменение N_{GOx} от уровня освещенности пластины кремния с дырочной и электронной проводимостью

Наряду с АСМ-изображениями структур Si/SiO₂/ПЭИ/GO_x по двухпроходной методике было измерено распределение потенциала Кельвина методом сканирующей зондовой микроскопии Кельвина (СЗМК) – рисунки 2.19-2.20.

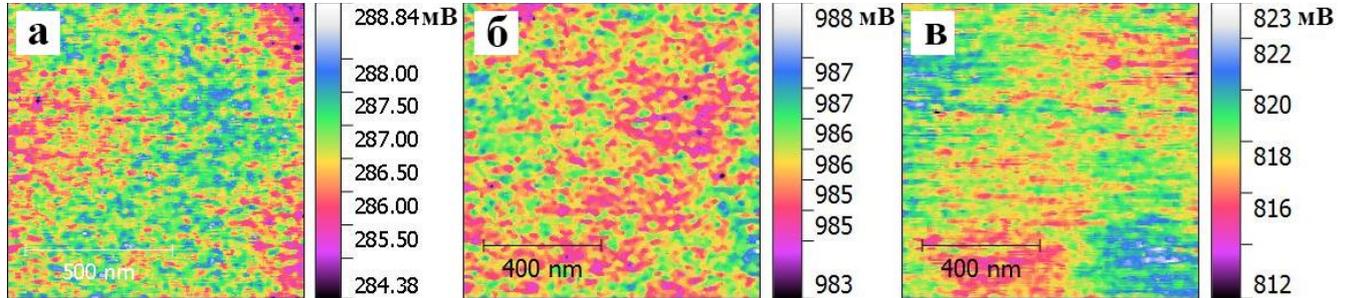


Рисунок 2.19 - СЗМК-изображения подложек *p*-Si после перекисно-аммиачной обработки (а), адсорбции полиэтиленимина (б) и фотостимулированной адсорбции глюкозооксидазы (в)

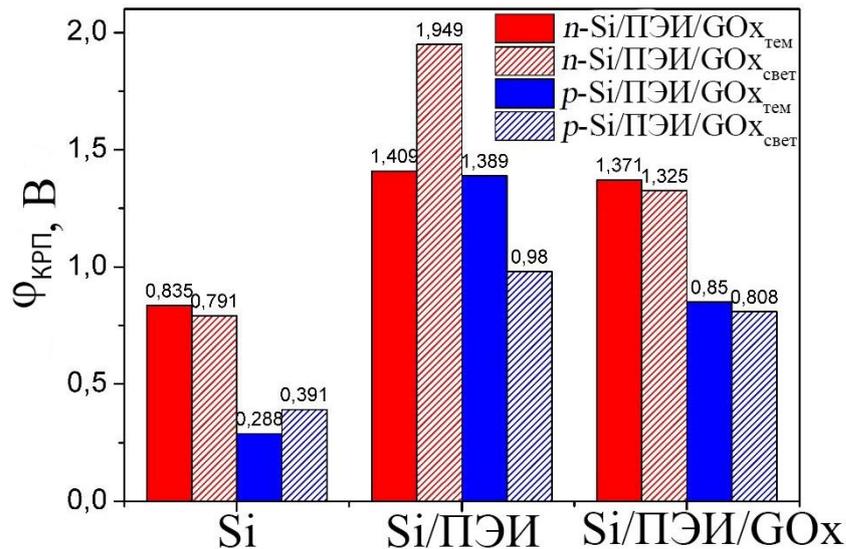


Рисунок 2.20 – Значения потенциала Кельвина до и после нанесения полиэлектролитных слоев на поверхности *n*-Si и *p*-Si при освещении и в темноте

Далее по СЗМК-сканам были определены средние значения потенциала Кельвина ϕ_{KPFM} для «чистой» поверхности Si, после нанесения слоя ПЭИ, а также после нанесения слоя GO_x. Получено, что после нанесения положительно заряженного слоя ПЭИ на поверхность Si после перекисно-аммиачной обработки значение ϕ_{KPFM} увеличивается на 750–1000 мВ независимо от типа проводимости Si. Увеличение ϕ_{KPFM} связано с иммобилизацией на поверхности SiO₂ с отрицательно

заряженными ОН-группами положительно заряженных аминогрупп, входящих в состав ПЭИ [116]. Последующее нанесение отрицательно заряженного слоя GOx на поверхность структуры Si/SiO₂/ПЭИ в темноте приводит к уменьшению $\varphi_{\text{КРП}}$ на 400–600 мВ, то есть изменение при темновом нанесении поверхностного потенциала $\delta\varphi_{\text{КРП}}$ структуры происходит в среднем на 45%. Значение $\delta\varphi_{\text{КРП}}$ определяли по формуле:

$$\delta\varphi = \frac{\varphi_{\text{КРП_GOx}} - \varphi_{\text{КРП_ПЭИ}}}{\varphi_{\text{КРП_ПЭИ}}} \cdot 100\% \quad (2.9)$$

где $\varphi_{\text{КРП_ПЭИ}}$ и $\varphi_{\text{КРП_GOx}}$ — средние значения контактной разности потенциалов, измеряемые после нанесения слоя ПЭИ и GOx соответственно; $\delta\varphi_{\text{КРП}}$ 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 иммобилизованных молекул на участке той же площади приведет к большему значению $\delta\varphi_{\text{КРП}}$.

Результаты обработки СЗМК-сканов в соответствии с формулой (2.9) представлены на рисунке 2.21.

Показано, что при изменении освещенности структуры Si/SiO₂/ПЭИ в процессе нанесения GOx происходит изменение $\delta\varphi_{\text{КРП}}$ у «готовой» структуры Si/SiO₂/ПЭИ/ GOx (измерения φ проводились в «темновом» режиме).

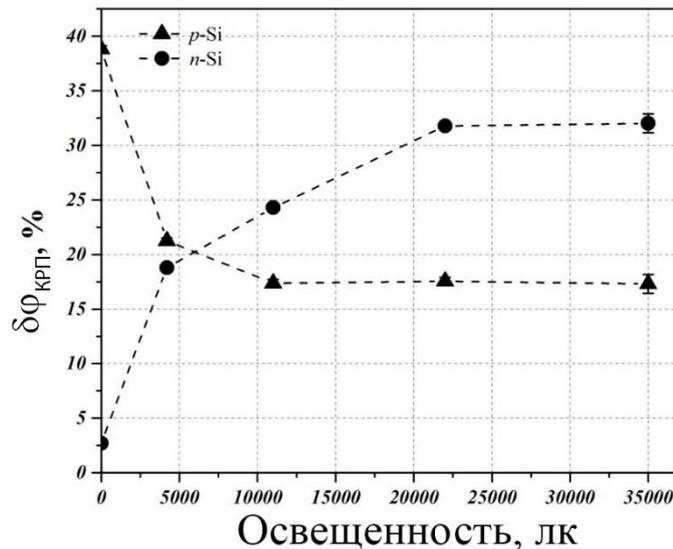


Рисунок 2.21 - Изменения $\delta\varphi_{\text{КРП}}$ после нанесения слоя GOx от уровня освещенности пластины кремния с дырочной и электронной проводимостью

Из рисунка следует, что с увеличением освещенности в случае использования пластины p -Si происходит уменьшение $\delta\phi_{\text{КРП}}$ по сравнению с нанесением 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} при освещении Si/SiO₂/ПЭИ в момент нанесения, соответственно. Эти данные коррелируют с анализом АСМ-изображений.

Объяснить влияние освещения на результат нанесения 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 SiO₂ и ПЭИ в случае p -Si будет значительно больше нуля, а для n -Si — близок к нулю.

При погружении пластины Si/SiO₂/ПЭИ в водный раствор анионного полиэлектролита (например, GOx) отрицательно заряженные молекулы адсорбируются и удерживаются на поверхности слоя ПЭИ во многом благодаря электростатическому взаимодействию. Это объясняет значительную разницу значений N_{GOx} при темновом нанесении GOx на структуры на основе p -Si и n -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 Si/SiO₂ уменьшается. Для n -Si/SiO₂/ПЭИ заряд ПЭС может стать нейтральным или положительным (в случае высокой интенсивности освещения). Это приводит к увеличению эффективного положительного заряда вблизи поверхности n -Si/SiO₂/ПЭИ,

увеличению электростатического взаимодействия с молекулами GOx и, как следствие, к увеличению N_{GOx} по сравнению с темновой адсорбцией. В случае освещения структуры $p\text{-Si/SiO}_2/\text{ПЭИ}$ поле ОПЗ способствует движению электронов к границе раздела $p\text{-Si/SiO}_2$, что приводит к уменьшению эффективного положительного заряда структуры $p\text{-Si/SiO}_2/\text{ПЭИ}$ вблизи границы раздела ПЭИ/GOx. Это приводит к уменьшению количества адсорбированных полианионных молекул GOx по сравнению с темновым нанесением. Относительное изменение N_{GOx} в этом случае меньше, чем при использовании $n\text{-Si/SiO}_2/\text{ПЭИ}$, но абсолютная разница N_{GOx} при высоких уровнях освещенности примерно выравнивается.

Таким образом, показано, что изменение N_{GOx} при адсорбции анионных молекул GOx на Si/SiO_2 со слоем катионного полиэлектролита на поверхности связано в основном с процессами нейтрализации и перезарядки ПЭС на границах раздела структуры $\text{Si/SiO}_2/\text{ПЭИ}$, которые активируются освещением.

Результаты исследования также показали, что если на поверхности подложки имеются вдоль поверхности области и электронной, и дырочной проводимости, то без использования освещения закрепление молекул GOx на такой подложке будет происходить крайне неравномерно, так как «темновые» N_{GOx} могут отличаться в 10-15 раз (рисунок 2.18). Но из данных, представленных на этом же рисунке, следует, что подбором уровня освещения можно добиться одинаковой N_{GOx} на подложке, имеющей вдоль поверхности области n - и p -типов проводимости – для структур, исследуемых в этом разделе, эта освещенность примерно равна 1000 лк.

2.5.2 Влияние слоя аморфного кремния на адсорбционные свойства полупроводниковой структуры в условиях фотостимуляции

Во многих практически значимых случаях (например, при изготовлении матричных биочипов) необходимо локально с микронной точностью изменять адсорбционные свойства поверхности.

Попытки получить локальное изменение адсорбционных свойств при облучении лазерным лучом участка поверхности микронной площади кремниевой

пластины потерпели неудачу из-за «растекания» неравновесных носителей заряда (ННЗ) за счет их диффузии в Si и рассеяния светового луча раствором наносимых функциональных молекул.

Первая проблема («растекание» ННЗ в Si) может быть решена за счет резкого увеличения ловушек для ННЗ на границах освещаемых участков, что должно привести к накоплению и стабилизации заряда только на этих участках.

Решение второй проблемы (рассеяние светового луча раствором) возможно за счет освещения и формирования участков с измененными адсорбционными свойствами еще до адсорбции ГОх при условии наличия долговременной релаксации поверхностного потенциала после освещения полупроводниковой подложки.

Для практической реализации этих условий нами была использована структура, состоящая из пластины монокристаллического Si (*c*-Si) с нанометровым покрытием из аморфного Si (*a*-Si). При этом принимались во внимание следующие свойства *a*-Si. Во-первых, его успешно используют в качестве основы для структур различных датчиков, в том числе биосенсоров [117], поскольку его адсорбирующие свойства, как правило, выше, чем у *c*-Si [118]. Во-вторых, оптическое поглощение *a*-Si в видимой области в 20 раз выше, чем у *c*-Si [119, 120], поэтому для существенного поглощения видимого света достаточно пленки *a*-Si толщиной 100–500 нм. Кроме того, такие свойства *a*-Si, как низкая подвижность носителей заряда, большая плотность центров захвата для носителей заряда различного типа, высокая скорость рекомбинации ННЗ [121, 122] и, как следствие, высокое темновое сопротивление, позволяют создавать покрытия с высоким латеральным разрешением. Но указанные выше свойства *a*-Si приводят также к низкой фоточувствительности [123]. Поэтому использование структуры *c*-Si с покрытием из *a*-Si нанометровой толщины, обеспечивающей генерацию ННЗ в *c*-Si и эффективное разделение их на границе гетероперехода *c*-Si/*a*-Si, представляется перспективным для обеспечения одновременно высокой фоточувствительности и субмикронного разрешения, достигаемого при модификации поверхностного потенциала подложки лазерным лучом.

Также необходимо отметить, что, несмотря на то, что большинство современных разработок посвящено гидрированному a -Si, для целей, описанных выше, предпочтительно использовать негидрированный аморфный кремний именно благодаря большой концентрации нескомпенсированных ловушек, которая может обеспечить долговременную релаксацию фотопроводимости и поверхностного потенциала. Подобные процессы были описаны в [122-124], где они интерпретируются в рамках модели Роуза, часто применяемой при анализе фотоэлектрических свойств аморфных полупроводников, в частности и аморфного гидрированного кремния, и связываются с большим числом локализованных состояний — центров захвата фотоносителей D^0 , D^- , D^+ .

Результаты исследований, приведенных в данном разделе, направлены на экспериментальное и теоретическое обоснование типа проводимости c -Si, позволяющего в сочетании с тонкой пленкой a -Si n -типа обеспечить эффективное управление адсорбционными свойствами структуры c -Si/ a -Si при освещении длинами волн из области поглощения c -Si.

Полученные пленки a -Si имели n -тип проводимости и довольно плотную однородную структуру. Исследование влияния фотостимуляции полупроводниковой подложки на процесс нанесения фермента GOx проводилось на данных структурах впервые. Визуальное сравнение АСМ-сканов, представленных на рисунке 2.22 и анализ результатов обработки этих сканов, представленный в таблице 2.5, позволяют утверждать, что качественно наличие слоя a -Si не меняет результат: плотность иммобилизованных молекул GOx увеличивается при фотостимуляции по сравнению с плотностью молекул GOx в случае темновой адсорбции на структуре n -Si/ a -Si и уменьшается при использовании p -Si/ a -Si.

При этом оценка относительного изменения процента заполнения поверхности молекулами GOx (δ) показала, что эффективность ФСА увеличивается на структурах, содержащих слой a -Si (таблица 2.5). Значения δ рассчитывались по формуле:

$$\delta = \frac{S_{\text{свет}} - S_{\text{тем}}}{S_{\text{тем}}} \cdot 100\% \quad (2.10)$$

где $S_{свет}$ и $S_{тем}$ — проценты заполнения поверхности молекулами GOx при ФСА и при адсорбции в темноте соответственно, которые определялись по АСМ-изображениям (рисунок 2.22) в программе Gwyddion.

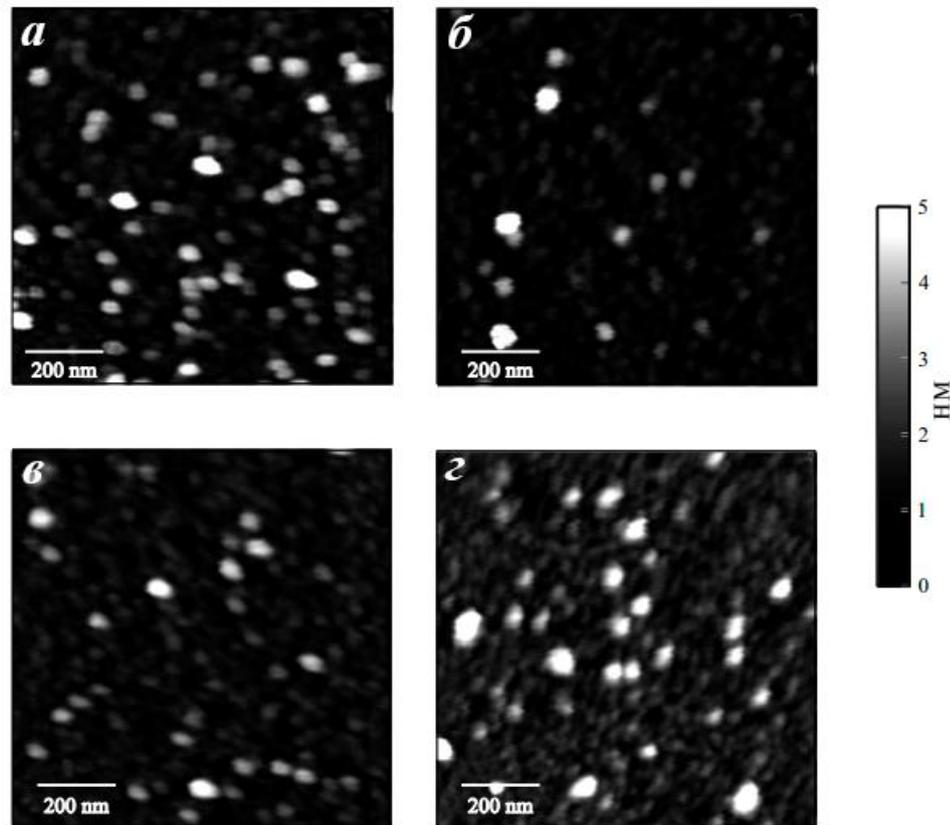


Рисунок 2.22 - АСМ-изображения структур p -Si/ a -Si/ПЭИ/GOx (а, б) и n -Si/ a -Si/ПЭИ/GOx (в, г) после нанесения слоя молекул GOx в темноте (а, в) и при освещении (б, г) пластины Si во время адсорбции GOx

Таблица 2.5 - Изменение заполнения поверхности подложки молекулами GOx при фотостимуляции гибридной структуры на основе кремния и полиэтиленimina в процессе нанесения молекул GOx

Структура	$S_{тем},\%$	$S_{свет},\%$	$\delta,\%$
n -Si/ a -Si/ПЭИ/GOx	3,31	7,99	+141,39
n -Si/ПЭИ/GOx	2,32	4,23	+82,33
p -Si/ a -Si/ПЭИ/GOx	10,59	2,74	-74,13
p -Si/ПЭИ/GOx	11,03	5,86	-46,87

Время релаксации поверхностного потенциала кремниевых подложек после выключения освещения оценивалось по изменению контактной разности

потенциалов ($\phi_{\text{КРП}}$), измеренной методом зонда Кельвина с использованием сетчатого золотого электрода. Значения $\phi_{\text{КРП}}$ и её изменения при периодическом включении и выключении света показаны на рисунке 2.23. Интенсивность освещения в плоскости образца при измерениях составляла $3 \cdot 10^3$ лк.

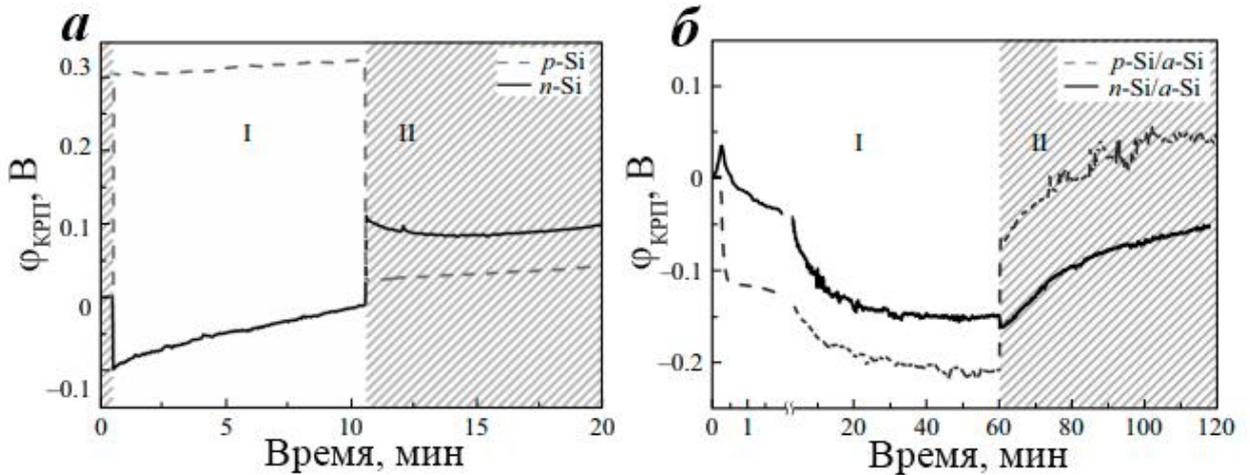


Рисунок 2.23 - Изменение КРП для структур на основе Si n - и p -типов без слоя a -Si (а) и со слоем a -Si (б) при включении (диапазон времени I) и выключении (диапазон времени II) освещения

Из рисунка 2.23а следует, что на структурах без слоя a -Si релаксация заряда происходит быстро и исходные значения $\phi_{\text{КРП}}$ восстанавливаются практически «мгновенно». Изменения $\phi_{\text{КРП}}$ для структур c -Si/ a -Si (рисунок 2.23б), как это и следовало ожидать, более «затянуты» и при включении, и при выключении света. Но при этом на зависимости, соответствующей структуре p -Si/ a -Si, происходят сначала резкие «скачки» $\phi_{\text{КРП}}$ с последующим медленным уменьшением (рисунок 2.23б, область I) или увеличением (рисунок 2.23б, область II). Для структур n -Si/ a -Si резкого скачка $\phi_{\text{КРП}}$ не наблюдается, освещение непрерывно уменьшает $\phi_{\text{КРП}}$ при включении света (рисунок 2.23б, область I), но через час после выключения света релаксация $\phi_{\text{КРП}}$ составляет не более 50% от исходного значения, то есть за 10–15 минут (время, достаточное для проведения адсорбции GOx) $\phi_{\text{КРП}}$ освещенной области релаксирует лишь на 15–16%.

В работе [125] описаны процессы релаксации электрического сигнала в неупорядоченных полупроводниках достигающие десятков и сотен минут. В работе анализируются причины, приводящие к долговременным (до 10^7 с)

релаксациям проводимости в фотопроводниках. Выделяются возрастающая и спадающая во времени проводимости фотопроводников, которые связываются в первом случае с вторичными фототоками в полупроводниковой структуре, а во втором – с фотохимическими реакциями в твердом теле. Также отмечается роль процессов, связанных с изменением заполнения рекомбинационных уровней в запрещенной зоне полупроводника.

В работе [126] исследовались транспортные свойства аморфного кремния. В работе были установлены общие закономерности и механизмы транспорта заряда по локализованным состояниям в наноструктурах на основе кремния, в том числе, в одномерных проволоках аморфного пористого кремния с разветвленной фрактальной поверхностью и в мезоскопических структурах на основе тонких пленок аморфного кремния. Была обнаружена медленная (часы) кинетика фотопроводимости, сопровождающаяся эффектом остаточной фотопроводимости и имеющая разный знак при разной степени заполнения квантовых точек дырками. Авторы показали, что определяющим фактором в изменении проводимости является изменение числа дырок в квантовых точках, а не их подвижности. Установлено, что электрохимическое травление аморфного кремния приводило к созданию пористого материала, проводимость по поверхности которого определяется наличием суперлокализованных состояний.

Различие релаксации фКРП для структур $p\text{-Si}/a\text{-Si}$ и $n\text{-Si}/a\text{-Si}$ в наших экспериментах объясняется следующим образом. Освещение $a\text{-Si}$ способствует разрыву связей $\text{Si}-\text{Si}$ и образованию новых оборванных связей (ОС). Известно, что в случае $a\text{-Si}$ n -типа ОС находятся в двух зарядовых состояниях: нейтральном (D^0) и отрицательно заряженном (D^-). Показано [127], что в нейтральном состоянии ОС дают мелкие уровни, обладающие большим сечением захвата. При захвате электрона на нейтральный дефект D^0 за счет поляронного эффекта [128] и изменения области локализации валентных электронов атомов связи $\text{Si}-\text{Si}$ происходит сдвиг мелких уровней в глубь запрещенной зоны на 1.4–1.5 эВ, что затрудняет тепловой выброс носителей заряда и значительно увеличивает время релаксации заряда.

Но в том случае, если часть ОС зарядится положительно, то велика вероятность образования комплексов близких ОС (КБОС). В [129] показано, что многофононная трехступенчатая рекомбинация, включающая туннельные переходы внутри КБОС, существенно более эффективна, чем двухступенчатая рекомбинация через изолированные ОС.

Таким образом, наличие изолированных ОС приводит к долговременной релаксации фотопроводимости, а образование КБОС способствует достаточно быстрому возвращению a -Si к исходному состоянию. Следовательно, наличие фотопамяти или, наоборот, быстрой релаксации неравновесного сигнала во много определяется знаком заряда ОС.

Рассмотрим, что происходит при освещении в структурах c -Si/ a -Si для случаев, когда c -Si имеет акцепторную или донорную примесь. При освещении исчезают или существенно уменьшаются область пространственного заряда и потенциальный барьер со стороны c -Si, и носители заряда, поступающие из освещенного c -Si, диффундируют в a -Si, способствуя перезарядке ОС. Для образования КБОС стадия захвата дырки является лимитирующей [130], поэтому в случае структуры p -Si/ a -Si образование рекомбинационных центров идет быстрее и приводит к быстрой релаксации заряда. Для структуры n -Si/ a -Si, напротив, наблюдается долговременная релаксация заряда благодаря увеличению количества изолированных ОС. Таким образом, наличие c -Si n - или p -типа под слоем a -Si способствует либо преобладающему существованию изолированных ОС (n -Si), либо образованию их комплексов (p -Si). В связи с этим только в структуре n -Si/ a -Si возможна реализация метода предварительной (до погружения в раствор) фотостимуляции адсорбции, в результате которой происходит перезарядка поверхностных электронных состояний, сохраняющаяся длительное время, что и подтверждено результатами экспериментов, представленных в этом разделе.

2.6 Выводы по второму разделу

Результаты, представленные во втором разделе, были опубликованы в работах [97-100, 131]. Основные выводы по исследованиям, результаты которых

содержатся во втором разделе, приведены ниже.

1. Основу экспериментальных исследований составляют серии измерений вольт-амперных и емкостных характеристик структур Si/SiO₂, модифицированных нанометровых слоев ПЭИ. Показано, что на вольт-амперные характеристики структур Si/SiO₂ оказывает существенное влияние не только нанесение нанометрового покрытия ПЭИ, но и то, в каких условиях наносилось это покрытие – в темноте или при освещении. Причем параметры гибридной структуры в целом и свойства нанометрового покрытия ПЭИ зависят от длины волны и интенсивности облучения. Полученные результаты показывают, что для создания более однородного по толщине покрытия слой ПЭИ должен наноситься при облучении Si светом с длинами волн, поглощаемыми в полупроводнике на глубине, примерно равной ширине ОПЗ.

2. Показано, что слой ПЭИ, нанесенный в темноте, является диэлектриком с большими токами утечки ввиду неоднородного распределения молекул ПЭИ на поверхности полупроводника. Поэтому при толщинах такого слоя до нескольких нм, он не приводит к повышению сопротивления структуры за счет собственного сопротивления, а все изменения ВАХ (и для *n*-Si, и для *p*-Si) при нанесении ПЭИ в темноте связаны с положительным зарядом молекул ПЭИ. Изменения ВАХ после фотостимуляции полупроводниковой подложки в процессе нанесения ПЭИ объясняются изменениями характеристик слоя ПЭИ – большей однородностью и плотностью.

3. Впервые показано влияние ФСА на эффективность пассивации структуры *p*-Si/SiO₂ и *n*-Si/SiO₂ катионным электролитом на примере ПЭИ. Анализ полученных значений показывает, что освещение во время нанесения слоя ПЭИ приводит к более значительному уменьшению интегральной плотности электрически активных ПЭС: для *n*-Si и высокоомного *p*-Si нанесение ПЭИ в темноте практически не приводит к пассивации, но при нанесении ПЭИ при освещении плотность заряженных ПЭС уменьшается для высокоомного *p*-Si примерно в 3 раза, а для *n*-Si – почти в 10 раз. В случае низкоомного *p*-Si пассивация без освещения снижает плотность заряженных ПЭС почти в 2 раза, а

фотостимулированное нанесение органического покрытия увеличивает эффект пассивации дополнительно примерно в 10-20 раз.

4. Показано, что ФСА ПЭИ на кремниевую структуру оказывает в случае *n*-Si наибольшее пассивирующее влияние на медленные состояния (ловушки в оксиде и на его поверхности), а в случае *p*-Si – на быстрые ловушки на границе Si/SiO₂. Эффективность ФСА в случае высоколегированного кремния выше, так как вклад в генерацию неравновесных носителей заряда увеличивается за счет примесного поглощения, которого почти нет в низколегированном *p*-Si. Вывод подтвержден расчетом времен релаксации ПЭС из экспериментальных ВФХ. После фотовозбуждения полупроводника для структур на основе низкоомного *p*-Si произошел рост значений времен релаксации медленных состояний в 3–3.5 раза, а для быстрых ПЭС значение τ увеличилось более чем в 20 раз по сравнению с проведением пассивации слоем ПЭИ в темноте. По сравнению с не пассивированной структурой эти изменения τ составили, соответственно, 7 и 30 раз. Для высокоомного *p*-Si изменения τ по сравнению со структурой, пассивированной в темноте, менее выражены: на 28 % для τ_s и в 10 раз для τ_f . Для *n*-Si τ_s увеличилось по сравнению с темновой адсорбцией почти в 2 раза и в 6,5 раз по сравнению с не пассивированной структурой. Время τ_f , характеризующее быстрые ПЭС, возросло, соответственно, на 60 % и в 2 раза.

5. Показано (на примере глюкозооксидазы), что нанесение на поверхность структуры Si/SiO₂/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: освещение (2200 лк) увеличило число адсорбированных на *n*-Si молекул GOx почти в 7 раз по сравнению с темновой адсорбцией и уменьшило адсорбцию GOx на *p*-Si более чем в 3 раза. Показано, что изменение N_{GOx} при адсорбции анионных молекул GOx на Si/SiO₂ со слоем катионного полиэлектролита на поверхности связано в основном с процессами нейтрализации и перезарядки ПЭС на границах раздела структуры Si/SiO₂/ПЭИ, которые

активируются освещением.

6. Показано, что нанесение на поверхность кремниевой пластины слоя аморфного кремния толщиной 100 нм изменяет эффективность ФСА и влияет на время релаксации фотопроводимости. Для структур *n-Si/a-Si/ПЭИ* ФСА увеличивает относительное изменение площади покрытия молекулами GOx по сравнению с темновым на 140-150 %, а для *p-Si/a-Si/ПЭИ* – уменьшает на примерно 70-75 %. Показано, что только в структуре *n-Si/a-Si* возможна реализация метода предварительной (до погружения в раствор) фотостимуляции адсорбции, в результате которой происходит перезарядка поверхностных электронных состояний, сохраняющаяся длительное время, что объясняется наличием изолированных оборванных связей, приводящих к долговременной релаксации фотопроводимости.

В результате можно сформулировать **1-е и 2-е положения, выносимые на защиту:**

- Воздействие на кремниевую структуру светом с длинами волн из области основного поглощения Si во время нанесения наноразмерного слоя ионизованных молекул полиэтиленimina (ПЭИ) на её поверхность снижает плотность заряженных поверхностных электронных состояний (эффект электрической пассивации) в Si в 10-20 раз по сравнению с темновым осаждением.

- Слой аморфного кремния (*a-Si*) толщиной 100 нм на поверхности монокристаллической пластины Si увеличивает время релаксации поверхностного потенциала структуры *Si/a-Si* после её освещения и изменяет влияние освещения на результат нанесения на её поверхность отрицательно заряженных молекул фермента глюкозооксидазы (GOx) из раствора: для структур *n-Si/a-Si/ПЭИ* освещение во время адсорбции увеличивает относительное изменение площади покрытия поверхности подложки молекулами GOx по сравнению с нанесением в темноте на 140-150 %, а для *p-Si/a-Si/ПЭИ* – уменьшает на 70-75 %.

3 МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВОЛЬТ-ФАРАДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ Si И ОРГАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ФОТОСТИМУЛЯЦИИ

В этом разделе дается математическое описание физических процессов на границах Si/SiO₂ и SiO₂/электролит при освещении Si, которые влияют на формирование гибридных структур на основе Si и органического покрытия и, в свою очередь, на ВФХ таких структур.

Существует несколько подходов для математического описания результатов адсорбции чужеродных заряженных молекул на поверхность полупроводниковой структуры. Первый подход связан с учетом дополнительно образующихся уровней в запрещенной зоне полупроводника [132, 133], второй учитывает дополнительный заряд, привнесённый адсорбируемыми молекулами, и соответствующее изменение зарядового и энергетического состояния поверхности полупроводника (границ раздела) и распределение потенциала в системе [39, 134]. Преимущество первого подхода заключается в возможности различать примеси различных химических элементов в зависимости от глубины залегания образованных ими дополнительных уровней в запрещенной зоне полупроводника. Недостаток первого подхода в невозможности учета при моделировании зарядового состояния и импеданса окружающей среды, что может привести к значительным ошибкам при расчете изменений электрофизических характеристик сенсоров (например, вольт-фарадных характеристик) при вариациях концентраций исследуемого аналита. Второй подход лишен этого недостатка, но имеются трудности с определением сорта адсорбируемых молекул. В связи с особенностями подходов первый подход выгодно использовать для моделирования отклика газовых мультисенсорных систем, а второй – для моделирования сенсорных и электрофизических характеристик

ферментативных или других видов биосенсоров, имеющих высокую специфичность благодаря характеристикам чувствительного слоя.

Разработанная далее математическая модель учитывает влияние на ВФХ параметров и характеристик наноразмерного полимерного покрытия, формирующегося в условиях освещения полупроводника и, соответственно, учитывает генерацию неравновесных носителей заряда в Si при его освещении, изменение эффективного поверхностного заряда структуры полупроводник/диэлектрик/полимер, а также различные конформации адсорбирующихся полиэлектролитных молекул, вызванные величиной поверхностной плотности заряда подложки и освещением.

Основной задачей проведенного моделирования является поиск взаимосвязи параметров органического слоя полиэлектролита и режимов его нанесения с величиной изменения потенциала плоских зон в Si. Разработанная модель позволяет определить величину сдвига потенциала плоских зон при изменении параметров буферного слоя полиэлектролита (на примере полиэтиленimina) на поверхности полупроводникового преобразователя.

3.1 Расчет плотности электронных состояний на поверхности структуры Si/SiO₂ из экспериментальных данных

Для моделирования физических процессов, включающих специфику исследуемых нами структур, их реакцию на освещение и нанесение полиэлектролитов, в первую очередь, необходимо описать те заряженные состояния, которые существуют в структуре Si/SiO₂ и которые могут быть задействованы в процессах перезарядки и токопереноса при освещении полупроводника и адсорбции полиэлектролитных молекул.

Рассмотрим для этого качественную энергетическую модель поверхности *p*-Si и *n*-Si со слоем SiO₂ толщиной ~3 нм (рисунок 3.1). В представленной модели поверхностный заряд определяется двумя типами поверхностных состояний. Первый тип состояний обусловлен дефектами на внешней поверхности или внутри слоя оксида кремния. Поэтому обмен

зарядами с объемом полупроводника происходит медленно, за время порядка единиц секунд и более, а такие состояния называются «медленными». В свою очередь, согласно [135] слой оксида кремния имеет 3 вида заряженных дефектов, которые электрически не связаны с объемом кремния и приводят к возникновению «медленных» состояний:

1) Дефекты, приводящие к возникновению фиксированного заряда плотностью 10^{10} – 10^{12} см⁻² в окисле, локализованного в пределах 30 Å от границы раздела Si/SiO₂. Ранние качественные модели связывали появление фиксированного заряда с наличием в приграничном слое SiO₂ примесей металлов [136], заряженных атомов недоокисленного кремния [137], или кремний-кислородных комплексов [138]. Однако количество недоокисленных атомов кремния в переходном слое на внутренней границе SiO₂ на несколько порядков больше ($\sim 10^{15}$ см⁻²), чем наблюдаемая плотность фиксированного заряда. Согласно более поздним представлениям, появление положительного фиксированного заряда связано непосредственно с кинетикой окисления кремния. Механизм образования фиксированного заряда такой же, как и рост окисленных дефектов упаковки. Этим механизмом является генерация межузельных атомов кремния на границе Si/SiO₂ из-за несоответствия молекулярных объемов Si и SiO₂.

2) Дефекты, обусловленные присутствием ионов примесей, таких как Li⁺, Na⁺, K⁺ и, возможно, H⁺. Образуют подвижный ионный заряд. К этому типу заряда относятся также отрицательные ионы (например, гидроксильные группы и др.) и ионы тяжелых металлов, но их подвижность при температурах менее 500 °С низка.

3) Ловушки, образованные в объеме оксида в процессе его формирования. Их заряд может быть положительным или отрицательным в зависимости от захвата дырок или электронов. Заряд может возникнуть и в результате радиационной ионизации, инжекционных потоков или других подобных процессов. Как и фиксированный заряд, заряд ловушек так же

можно нейтрализовать низкотемпературным отжигом ($<500^{\circ}\text{C}$), хотя нейтральные ловушки при этом могут остаться.

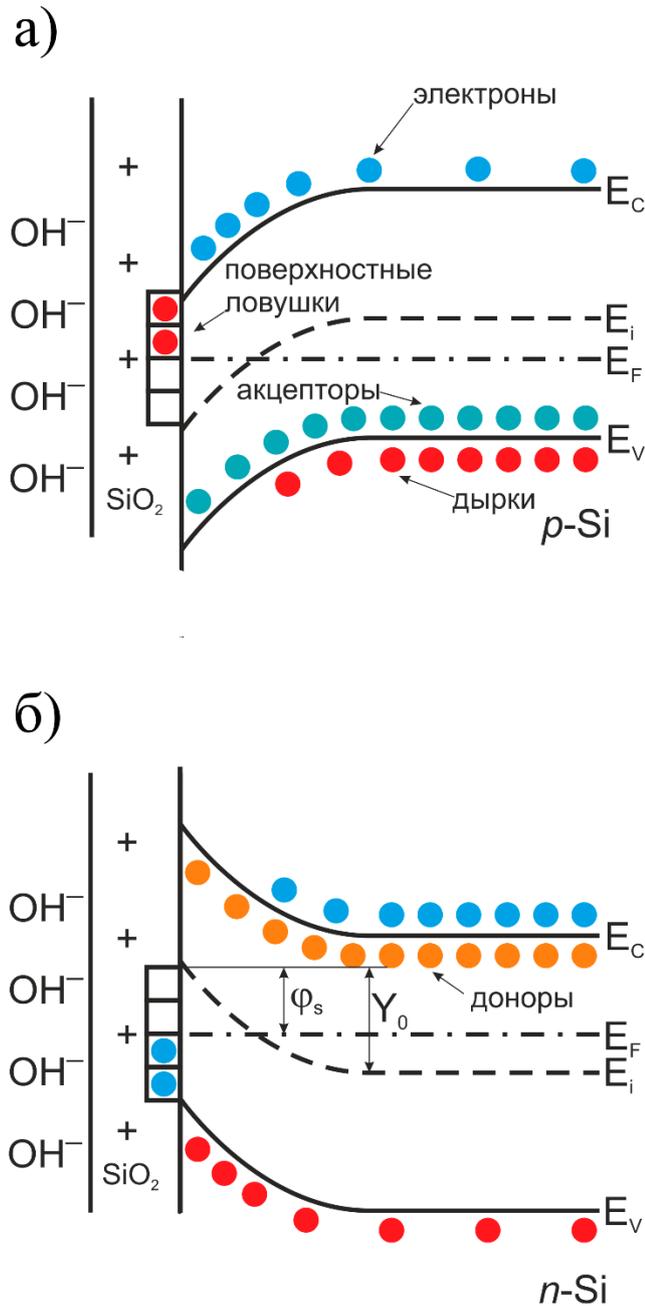


Рисунок 3.1 – Энергетические диаграммы для структуры Si/SiO₂ для Si дырочной (а) и электронной (б) проводимости в равновесных условиях

Кроме того, после перекисно-аммиачной обработки, которая является необходимым этапом при изготовлении гибридных структур методом фотостимулированной адсорбции, на поверхности оксида иммобилизуются OH- группы (рисунок 3.1), которые отрицательно заряжены в водном растворе при $\text{pH} > 3$ [96].

Второй тип состояний – это заряженные ловушки на границе раздела Si/SiO₂. Знак заряда таких ловушек определяется знаком заряда основных носителей. Эти состояния называются «быстрыми», поскольку перенос заряда между ними и объемом полупроводника происходит за время порядка микросекунд или менее.

Так как в условиях термодинамического равновесия полупроводник электронейтрален, то заряд поверхностных состояний приводит к перераспределению подвижных носителей в приповерхностной области полупроводника, в результате чего образуется область пространственного заряда (ОПЗ). Согласно [139], концентрация основных носителей заряда (ОНЗ) в ОПЗ:

$$n = n_i e^{(E_F - E_i)/kT} \quad (3.1)$$

$$p = n_i e^{-(E_F - E_i)/kT} \quad (3.2)$$

где n_i – собственная концентрация носителей заряда (для кремния $n_i = 1,6 \cdot 10^{10}$ см⁻²); E_F – уровень Ферми для данного полупроводника; E_i – уровень Ферми для собственного полупроводника.

Если быстрые поверхностные состояния захватывают электроны от ионизованных атомов донорной примеси, концентрация электронов у поверхности полупроводника уменьшится. Согласно (3.1) и (3.2) уменьшение концентрации электронов и увеличение концентрации дырок возможно, если E_i увеличивается (повышается). Значит, зоны в области существования электрического поля должны изогнуться «вверх» (рисунок 3.1б) относительно положения уровня E_i в объёме, где поле отсутствует. В электрическом поле противоположного направления уменьшение концентрации дырок и увеличение концентрации электронов в поверхностном слое вызывает изгиб зон «вниз» (рисунок 3.1а).

Уход электронов с донорных уровней на поверхностные состояния в случае электронного полупроводника заряжает поверхность отрицательно ($Q_{SS} < 0$) и создаёт в прилежащей области положительный объёмный заряд ионов донорной примеси.

Созданное поверхностным зарядом электрическое поле (направленное из объёма к поверхности) вытесняет электроны из приповерхностного слоя в объём и согласно (3.1) вызывает изначальный изгиб энергетических зон «вверх» (рисунок 3.1а).

Аналогично, уход электронов с поверхностных состояний на уровни акцепторной примеси в случае p -полупроводника заряжает поверхность положительно и создаёт в прилежащей области отрицательный объёмный заряд ионов акцепторной примеси. Созданное электрическое поле направлено от поверхности в объём, зоны изгибаются вниз (рисунок 3.1б).

Решение уравнения Пуассона даёт следующее выражение для связи заряда ОПЗ (Q_{SC}) с величиной поверхностного изгиба зон ($q\varphi_s$) и степени легирования материала (K_λ) [79]:

$$Q_{SC}(\varphi_s) = \pm \sqrt{2kT \varepsilon_{Si} \varepsilon_0 n_i} F(Y, K_\lambda), \quad (3.3)$$

где $F(Y, K_\lambda)$ – безразмерный коэффициент пространственного заряда, определяющий электрическое поле у поверхности. Аналитический вид для $F(Y, K_\lambda)$ для полупроводника в равновесном состоянии [79]:

$$F(Y, K_\lambda) = \sqrt{K_\lambda(e^{-Y} + Y - 1) + K_\lambda^{-1}(e^Y - Y - 1)}, \quad (3.4)$$

где $Y = \frac{q\varphi_s}{kT}$ – безразмерный электростатический потенциал; k – постоянная Больцмана; T – температура; $K_\lambda = \sqrt{\frac{p_0}{n_0}} = \frac{p_0}{n_i} = \frac{n_i}{n_0}$ – степень легирования Si; n_i – концентрация собственных НЗ; p_0 и n_0 – равновесные концентрации основных носителей заряда в объеме полупроводника с дырочной и электронной проводимостью. Величина Y отрицательна при изгибах зон вверх и положительна при изгибах зон вниз [139].

Так как заряд ОПЗ равен по величине, но противоположен по значению заряду поверхностных состояний, то воспользуемся экспериментальными данными измерений контактной разности потенциалов (изгиба зон) для определения плотности заряженных поверхностных состояний.

Определение контактной разности потенциалов проводилось методом «интегрального» (классического) зонда Кельвина [140, 141], описанного в разделе 2.

На основании данных, полученных методом зонда Кельвина, получено, что плотность заряженных поверхностных состояний на поверхности полупроводниковой подложки в равновесных условиях (в темноте) после подготовительной обработки в перекисно-аммиачном растворе будет:

$$\text{для } p\text{-Si } \sigma_0^{p\text{-Si}} = |Q_{sc}|/q = 4,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2},$$

$$\text{для } n\text{-Si } \sigma_0^{n\text{-Si}} = 4,78 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}.$$

3.2 Изменение при освещении заряда поверхностных электронных состояний структуры Si/SiO₂ в присутствии катионного полиэлектролита на поверхности

Согласно [142] выражение (3.4) в случае освещения для полупроводника *p*-типа можно переписать как:

$$F(Y, K_\lambda, \Delta p) = \sqrt{K_\lambda(e^{-Y} + Y - 1) + K_\lambda^{-1}(e^Y - Y - 1) + K_\lambda(e^Y + e^{-Y} - 2) \frac{\Delta p}{p_0}} \quad (3.5)$$

где Δp - неравновесная концентрация дырок. Выражение (3.5) справедливо и для полупроводника *n*-типа, где $K_\lambda = \frac{n_i}{n_0}$.

Таким образом, выражение (3.5) и формула для заряда ОПЗ (3.3) при условии определения концентрации неравновесных носителей заряда, генерируемых в Si освещением, позволит определить изменение поверхностного заряда и, следовательно, оценить изменение плотности заряженных поверхностных электронных состояний структуры Si/SiO₂.

При нанесении на поверхность кремниевой пластины наноразмерного покрытия из молекул катионного полиэлектролита, имеющего избыточный положительный заряд, наряду с уменьшением изгиба зон в Si в условиях освещения также будет происходить туннелирование генерируемых светом носителей заряда (электронов) к уровням на поверхности и в объеме окисла, что приводит к росту Q_{ox} и σ_{ox} . При этом для обоих типов проводимости

подложек при осаждении катионного полиэлектролита характерен этот перенос заряда, связанный с туннелированием электронов в поле катионных молекул полиэлектролита, достаточно хорошо выраженным при толщинах SiO_2 , не превышающих 20 нм [54].

Таким образом, и генерационно-рекомбинационные процессы, вызванные освещением, и процессы перезарядки уровней, вызванные дрейфом и туннелированием электронов в слой SiO_2 под действием поля катионного полиэлектролита, приведут к изменению заряда поверхностных электронных состояний структуры Si/SiO_2 . В пунктах 3.2.1 и 3.2.2 представлен вывод формул, позволяющих учесть эти процессы при создании гибридной структуры $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}$.

3.2.1 Расчет изменения концентрации носителей заряда в кремнии и плотности заряженных поверхностных электронных состояний при освещении

Рассмотрим для определенности полупроводник p -типа (рисунок 3.2). Пусть монохроматический свет с плотностью Φ и длиной волны λ падает на лицевую сторону кремниевой пластины толщиной d , характеризующейся коэффициентом отражения R , коэффициентом поглощения $\alpha(\lambda)$, временем жизни неосновных носителей заряда τ , коэффициентом диффузии неосновных носителей заряда D , диффузионной длиной неосновных носителей заряда L , скоростями поверхностной рекомбинации на лицевой s_1 и тыльной s_2 границах и размером поверхностного ОПЗ W . Предположим, что носители, генерируемые поглощенными фотонами, диффундируют в направлении x и что пластина имеет бесконечную протяженность в плоскости $y - z$, что позволяет пренебречь краевыми эффектами. Тогда стационарную концентрацию неравновесных неосновных носителей заряда (ННЗ) можно получить из решения одномерного уравнения непрерывности [135]:

$$D \frac{d^2 \Delta n(x)}{dx^2} - \frac{\Delta n(x)}{\tau} + G(x) = 0, \quad (3.6)$$

при граничных условиях:

$$\left. \frac{d\Delta n(x)}{dx} \right|_{x=0} = s_1 \frac{\Delta n(0)}{D}, \quad (3.7)$$

$$\left. \frac{d\Delta n(x)}{dx} \right|_{x=d} = -s_2 \frac{\Delta n(d)}{D}, \quad (3.8)$$

где Δn – концентрация НЗ, G – скорость генерации НЗ, которая определяется как:

$$G(x, \lambda) = \Phi(\lambda)\alpha(\lambda)(1 - R(\lambda))e^{-\alpha(\lambda)x}, \quad (3.9)$$

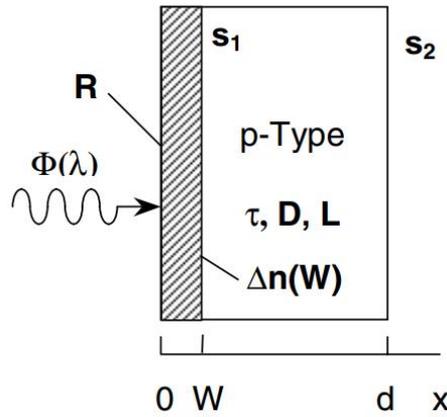


Рисунок 3.2 - Геометрия и используемые параметры однородного полупроводника p -типа при оптическом возбуждении [143]

Пусть каждый поглощенный фотон генерирует одну электронно-дырочную пару (то есть квантовый выход равен 1). Тогда решение уравнения (3.6) с учетом (3.7 - 3.9) будет [135]:

$$\Delta n(x) = \Delta p(x) = \frac{(1 - R)\Phi\alpha\tau}{\alpha^2 L^2 - 1} \times \left[\frac{K_1 \sinh\left(\frac{d-x}{L}\right) + K_2 \cosh\left(\frac{d-x}{L}\right) + e^{-\alpha d} (K_3 \sinh\left(\frac{x}{L}\right) + K_4 \cosh\left(\frac{x}{L}\right))}{\left(\frac{s_1 s_2 L}{D} + \frac{D}{L}\right) \sinh\left(\frac{d}{L}\right) + (s_1 + s_2) \cosh\left(\frac{d}{L}\right)} - e^{-\alpha x} \right], \quad (3.10)$$

где $K_1 = \frac{s_1 s_2 L}{D} + s_2 \alpha L$, $K_2 = s_1 + \alpha D$, $K_3 = \frac{s_1 s_2 L}{D} - s_1 \alpha L$, $K_4 = s_2 - \alpha D$, Φ – плотность светового потока, x – толщина полупроводника (расстояние от поверхности), для которого рассчитывается Δn или Δp .

При расчете концентрации неравновесных НЗ при освещении будем использовать те же параметры кремниевых пластин, что и в разделе 2. Также для расчетов используем следующие значения:

- коэффициент поглощения $\alpha = 1900 \text{ см}^{-1}$;

- коэффициент диффузии ННЗ $D_n = 0,9 \text{ см}^2/\text{с}$ [104];
- время жизни ННЗ $\tau_n = 2,5 \text{ мс}$ [104];
- коэффициент отражения $R = 0,34$.

Значения оптических параметров взяты из работ [144, 145] и соответствуют используемому полупроводнику (тип, степень легирования, обработка поверхности) и используемому диапазону освещения. В частности, расчет проводился для длины волны 650 нм, так как данная длина волны входит в оптический диапазон и диапазон фоточувствительности кремния, а также для этой длины волны имеются экспериментальные данные, необходимые для сопоставления с расчетными данными и определения адекватности модели.

Оценка диффузионной длины $L = \sqrt{D\tau}$ [139] ННЗ для используемых параметров Si дала значение 474 мкм. Скорость поверхностной рекомбинации для поверхности кремния после перекисно-аммиачной обработки на “лицевой” (полированной) границе принималась равной $s_l = 2,5 \times 10^3 \text{ см/с}$ [146]. Значения освещенности Φ рассчитывались исходя из интенсивности монохроматического излучения I с длиной волны 650 нм:

$$\Phi = \frac{I}{h\nu} = \frac{I\lambda}{hc} \quad (3.11)$$

где h - постоянная Планка, а ν и c - частота и скорость света, соответственно.

Поскольку эффективное разделение носителей заряда происходит при генерации НЗ в ОПЗ полупроводника, то будем рассчитывать Δn или Δp для значений x , равных толщине ОПЗ w . В свою очередь, w определялась из известной зависимости $w(\varphi_k)$ [139], где φ_k – контактная разность потенциалов (изгиб зон), определенная экспериментально методом зонда Кельвина.

При подстановке указанных значений параметров и переменных величин в формулу (3.10) было получено, что освещение пластины кремния монохроматическим излучением с длиной волны 650 нм и интенсивностью 85 мВт/см² генерирует $6,72 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $7,12 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ электронно–дырочных пар при изгибе зон 35 мэВ (p -Si) и 140 мэВ (n -Si), соответственно.

Используя расчетные значения Δn или Δp и (4.5), получим плотность поверхностных заряженных состояний при освещении:

$$\text{для } p\text{-Si} - \sigma_{ill}^{p\text{-Si}} = 1,52 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2},$$

$$\text{для } n\text{-Si} - \sigma_{ill}^{n\text{-Si}} = 6,81 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}.$$

Рассчитанные значения σ_{ill} включают суммарно как «темновую» плотность поверхностных заряженных состояний, так и её изменение при освещении $\Delta\sigma_{ill}$.

Проведем оценку σ_{ill} альтернативным методом.

Согласно [147], можно использовать упрощенный вариант формулы (3.10) при условии, что $d \gg W$, $L \gg W$, $\alpha W \ll 1$, $\alpha d \gg 1$, $\alpha L \gg 1$, и в предположении, что $s_2 \rightarrow \infty$:

$$\Delta n = \Delta p = \frac{(1-R)\Phi}{s_1} \quad (3.12)$$

Освещение генерирует в объеме полупроводника НЗ - электроны и дырки. При адсорбции катионных молекул на поверхности подложки увеличивается положительный заряд, поэтому к ней дрейфуют электроны, которые для $n\text{-Si}$ являются основными НЗ, а для $p\text{-Si}$ – неосновными. Для оценки изменения поверхностного потенциала при освещении φ_{ill} воспользуемся формулой для поверхностного ОПЗ, позволяющей связать изменение потенциала с изменением концентрации НЗ [143]:

$$\Delta n(W) = n_0 \left(e^{\frac{q\varphi_{ill}}{kT}} - 1 \right) \quad (3.13)$$

где n_0 – равновесная концентрация электронов. Для $n\text{-Si}$ n_0 равна концентрации полностью ионизованных доноров. Для большинства реальных случаев $\Delta n < N_D$, что означает, что экспоненту можно разложить в ряд Тейлора, ограничившись линейным членом. Тогда формулу (3.13) можно записать как:

$$\Delta n(W) = N_D \frac{q\varphi_{ill}}{kT} \quad (3.14)$$

Для $p\text{-Si}$:

$$\Delta n(W) = \frac{n_i^2}{N_A} e^{\frac{q\varphi_{ill}}{kT}} \quad (3.15)$$

Решая совместно (3.12-3.15), получим $\Delta\sigma_{ill}$ для кремния с электронной проводимостью:

$$\Delta\sigma_{ill}^{n-Si} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0kT}{q^2} \cdot \frac{(1-R)}{s_1} \cdot \Phi} \quad (3.16)$$

и дырочной:

$$\Delta\sigma_{ill}^{p-Si} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0kT}{q^2} \cdot N_A \cdot \left(\ln \frac{N_A(1-R)}{n_i^2 s_1} + \ln \Phi \right)} \quad (3.17)$$

На рисунке 3.3 показано изменение прибавки плотности заряженных поверхностных состояний при освещении $\Delta\sigma_{ill}$ в зависимости от интенсивности освещения.

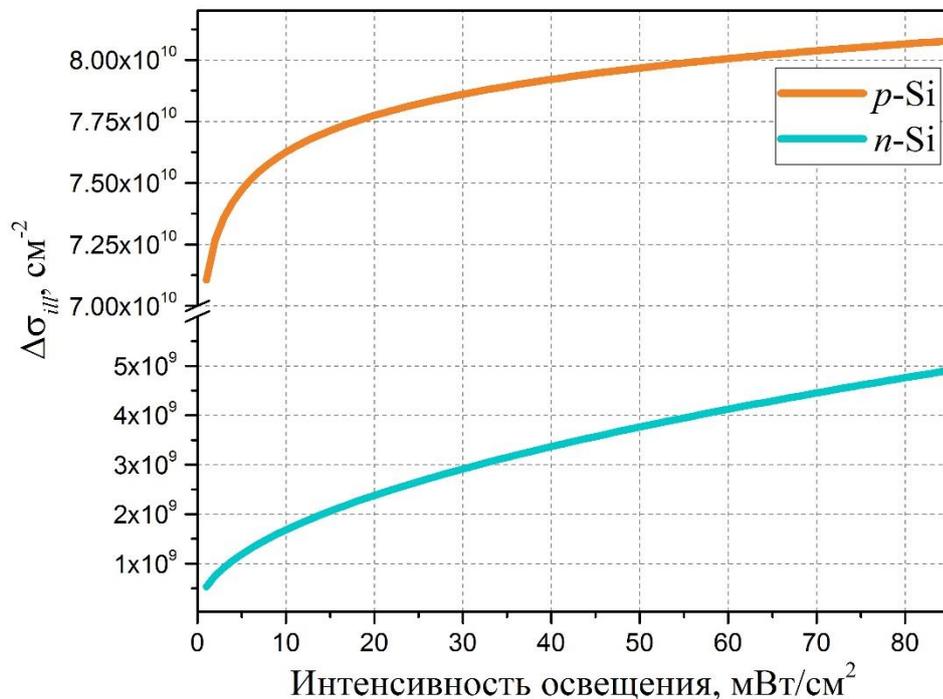


Рисунок 3.3 – Прибавка плотности заряженных поверхностных состояний при освещении в зависимости от интенсивности освещения с длиной волны $\lambda = 650$ нм

Максимальное значение итоговой плотности поверхностных состояний равно сумме исходной σ_0 и световой прибавки $\Delta\sigma_{ill}$. Если для $n-Si$ σ_0 прибавляется, то для $p-Si$ значение σ_0 вычитается [147]. Тогда при $I = 85$ мВт/см² $\sigma_{ill}^{p-Si} = 8,1 \cdot 10^{10}$ см⁻² и $\sigma_{ill}^{n-Si} = 4,91 \cdot 10^9$ см⁻². Таким образом, упрощения в соответствии с формулами (3.12 – 3.15) позволяют существенно сократить объем вычислений, что актуально при определении зависимостей от

различных факторов, но при этом дают несколько заниженный результат значений σ_{ill} .

3.2.2 Учет перезарядки электронных состояний за счет туннелирования электронов в слой оксида под действием поля катионного полиэлектролита

Исходя из определения плотности тока j как заряда, проходящего через единичное сечение проводника, и представления эквивалентной ёмкости структуры Si/SiO₂ через последовательно соединенные ёмкость C_{ox} оксида и ёмкость C_{SC} приповерхностной ОПЗ полупроводника, можно определить токи утечки через оксид, возникающие при освещении в результате туннелирования электронов в слой SiO₂ под действием электрического поля катионных молекул, адсорбированных на Si/SiO₂:

$$j = \frac{C_{ox} + C_{SC}}{C_{ox} \cdot C_{SC}} \frac{d\varphi_{light}}{dt}, \quad (3.18)$$

где $d\varphi_{light}/dt$ - изменение потенциала Кельвина во времени при освещении. Такой подход к расчету токов утечки был применен авторами [148] и показал хорошие результаты. C_{ox} и C_{SC} рассчитаем через их геометрические и диэлектрические параметры:

$$C_{ox} = \varepsilon_{ox} \varepsilon_0 / d_{ox} \quad (3.19)$$

$$C_{SC} = \varepsilon_{Si} \varepsilon_0 / W(\varphi_s),$$

где ε_{ox} и d_{ox} – диэлектрическая проницаемость и толщина оксида, соответственно; ε_{Si} – диэлектрическая проницаемость Si, $W(\varphi_s)$ - ширина ОПЗ.

Прибавка к поверхностной плотности заряда, возникающая за счет туннелирования, будет определяться как:

$$\Delta\sigma = \frac{j \cdot t}{q} \quad (3.20)$$

где t – время освещения, q - заряд электрона (в предположении, что все ПЭС однократно ионизованы).

Используя экспериментально полученные значения $d\phi_{light}/dt$ и формулы (3.18) – (3.20), получим, что за 10 минут освещения светодиодом с $\lambda = 650$ нм и $I = 85$ мВт/см² плотность заряженных состояний возрастет на:

$$\text{для } p\text{-Si} - \Delta\sigma_{ox}^{p\text{-Si}} = 2,95 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2};$$

$$\text{для } n\text{-Si} - \Delta\sigma_{ox}^{n\text{-Si}} = 1,67 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}.$$

Таким образом, туннелирование неравновесных электронов в поле катионного полиэлектролита дает изменение плотности заряженных состояний $\Delta\sigma_{ox}$ для $p\text{-Si}$ сравнимое с действием освещения на полупроводниковую структуру в отсутствие полиэлектролитного покрытия, а для $n\text{-Si}$ $\Delta\sigma_{ox}$ превышает $\Delta\sigma_{ill}$ более чем в 20 раз. Поскольку процесс туннелирования электронов в поле катионного полиэлектролита является специфичным для фотостимулированной адсорбции молекул полиэлектролита на полупроводниковую подложку, то существенное различие значений для соотношения $\Delta\sigma_{ox}/\Delta\sigma_{ill}$ в случае $n\text{-Si}$ и $p\text{-Si}$ может определять различную эффективность освещения при изменении характеристик полиэлектролитных покрытий при использовании кремния различных типов.

3.3 Зависимость толщины полиэлектролитного покрытия от плотности заряженных поверхностных состояний

В теоретической работе [63] приводится анализ толщины полиэлектролитного покрытия в зависимости от плотности заряженных поверхностных состояний σ на поверхности подложки. В работе отмечается существование нескольких участков на данной зависимости, характеризующихся различной конформацией адсорбируемых молекул (рисунок 3.4). Кроме того, выделяется несколько критических точек (значений σ), которые зависят от параметров полиэлектролитной молекулы, таких как число мономеров N , длина связи a , степени ионизации f , а также от параметров

среды, таких как диэлектрическая проницаемость раствора ϵ и длина Бьеррума

$$l_B = q^2 / \epsilon \epsilon_0 k_B T \text{ и } u = l_B / a:$$

$$\begin{aligned} \sigma_{def} &\approx a^{-2} u^{-1} f^{-1} N^{-3/2}, \\ \sigma_{De} &\approx f \cdot a^{-2}, \\ \sigma_{ion} &\approx f^{3/4} \cdot a^{-2} u^{-1/2} \end{aligned} \quad (3.21)$$

На графике рисунка 3.4 можно выделить области относительно низкой и высокой плотностей заряженных электронных состояний. При $\sigma < \sigma_{WC}$ молекулы полиэлектролита слабо связаны с поверхностью и располагаются внутри слоя Гуи-Чепмена. При $\sigma_{WC} < \sigma < \sigma_{def}$ возникает сильное отталкивание между молекулами, которое организует их в двумерную жидкость Вигнера на заряженной поверхности.

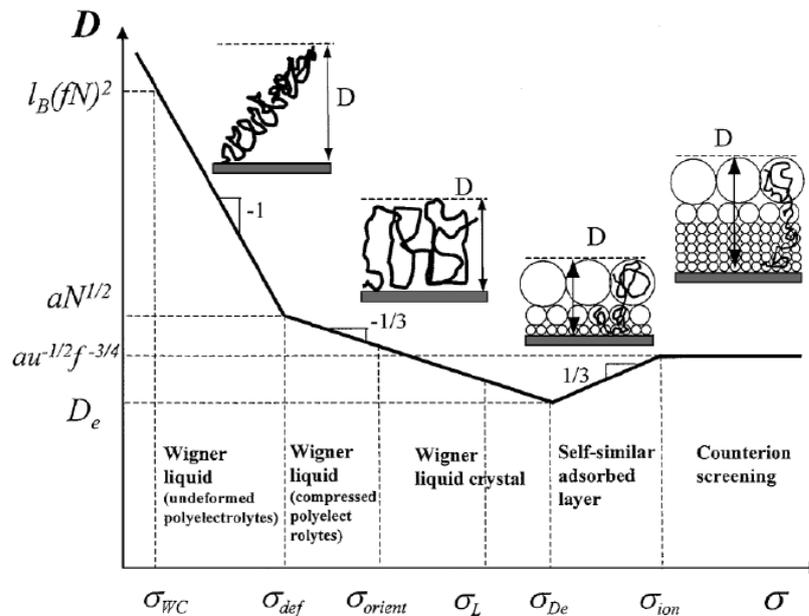


Рисунок 3.4 - Зависимость толщины адсорбированного слоя D от плотности заряженных поверхностных состояний σ в бессолевым растворе

(логарифмические шкалы) [63]

Значения σ_{def} , σ_{De} и σ_{ion} определяют ту область значений плотностей заряда на поверхности подложки, при которых происходят конформационные изменения адсорбированных на неё молекул полимера, приводящие к наименее возможной толщине полимерного монослоя, определяемого

конформацией молекул. При этом необходимые значения σ на поверхности подложки определяются параметрами и характеристиками осаждаемого полимера. При $\sigma_{\text{def}} < \sigma < \sigma_{\text{De}}$ все молекулы будут лежать в плоскости заряженной поверхности, в которой происходит упорядочивание, начиная с некоторого значения σ_{orient} . При $\sigma_{\text{De}} < \sigma < \sigma_{\text{ion}}$ электростатическое притяжение достаточно сильно для деформации молекул, так как расстояния меньше, чем размер «электростатической капли» (конформация молекулы, при которой её заряженные части взаимодействуют между собой с энергией меньше чем кТ). В этом случае электростатическое притяжение между полиэлектролитом и заряженной поверхностью стабилизировано короткодействующими силами отталкивания между мономерами. При $\sigma > \sigma_{\text{ion}}$ ввиду сильного электростатического притяжения ионизованных молекул полимера к подложке возможна иммобилизация нескольких слоев полимерных молекул, что приводит к увеличению толщины полимерного покрытия.

В работах [149, 150] приводятся следующие значения длины связи и степени ионизации для полиэтиленimina - $a = 3,85 \text{ \AA}$, $f = 0,46$. Тогда для полиэтиленimina с молекулярной массой 25 кДа, имеющего $N = 581$ звено, расчет по формулам (3.21) дает значения $\sigma_{\text{def}} = 5,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, $\sigma_{\text{De}} = 3,1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и $\sigma_{\text{ion}} = 2,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

В работе [55] теория Добрынина и соавторов была апробирована для фоточувствительного полупроводника. Было показано, что в отсутствии освещения поверхностная плотность заряда может быть менее σ_{def} , что будет соответствовать случаю, когда молекулы будут закрепляться на поверхности только хвостами (рисунок 3.4). Освещение приводит к росту эффективной плотности заряженных состояний, что будет соответствовать случаю, когда весь заряд полиэлектролитных молекул будет скомпенсирован, а они в результате электростатического притяжения расположатся в плоскости слоя (рисунок 3.4). Таким образом, произойдет существенное изменение морфологии покрытия, что отмечалось в [54, 55].

Согласно [63] для расчета толщины полиэлектrolитного покрытия для случаев $\sigma < \sigma_{\text{def}}$ и $\sigma > \sigma_{\text{def}}$ необходимо использовать формулы:

$$D \approx (l_B f \cdot N \cdot \sigma)^{-1}, \quad (3.22)$$

и, соответственно,

$$D \approx a^{2/3} l_B^{-1/3} f^{-1/3} \sigma^{-1/3}. \quad (3.23)$$

Для расчета толщины слоя ПЭИ, полученного в темноте, по формуле (3.22) использовались значения σ_0 , полученные в пункте 3.2.

Тогда толщина «темнового» слоя ПЭИ в случае использования подложки *p*-Si будет 11,9 нм, а в случае *n*-Si – 7,69 нм. При фотостимулированной адсорбции молекул ПЭИ итоговые толщины для *p*-Si и *n*-Si составляют 4,65 нм и 2,95 нм, соответственно.

То есть вне зависимости от типа кремния при освещении во время адсорбции ПЭИ получаем существенное уменьшение толщины полиэлектrolитного покрытия. Необходимо отметить, что уменьшение толщины в данном случае связано не с активацией десорбции при освещении, как в большинстве известных публикаций по фотосорбции, а с изменением конформации полиэлектrolитных молекул под действием электрического поля поверхностных состояний структуры Si/SiO₂, вызванного в свою очередь освещением.

Поскольку в формуле (3.23) используется значение поверхностной плотности заряда σ для Si, при расчете которого используется зависящая от времени освещения прибавка за счет туннелирования носителей заряда $\Delta\sigma_{\text{ox}}$ (3.20) в слой SiO₂, то можно определить зависимость толщины слоя ПЭИ от времени освещения.

На рисунке 3.5 показаны рассчитанные с помощью формул (3.22 - 3.23) значения толщин полиэлектrolитного покрытия из молекул ПЭИ в зависимости от времени освещения с длиной волны 650 нм кремниевых подложек с указанными выше степенями легирования.

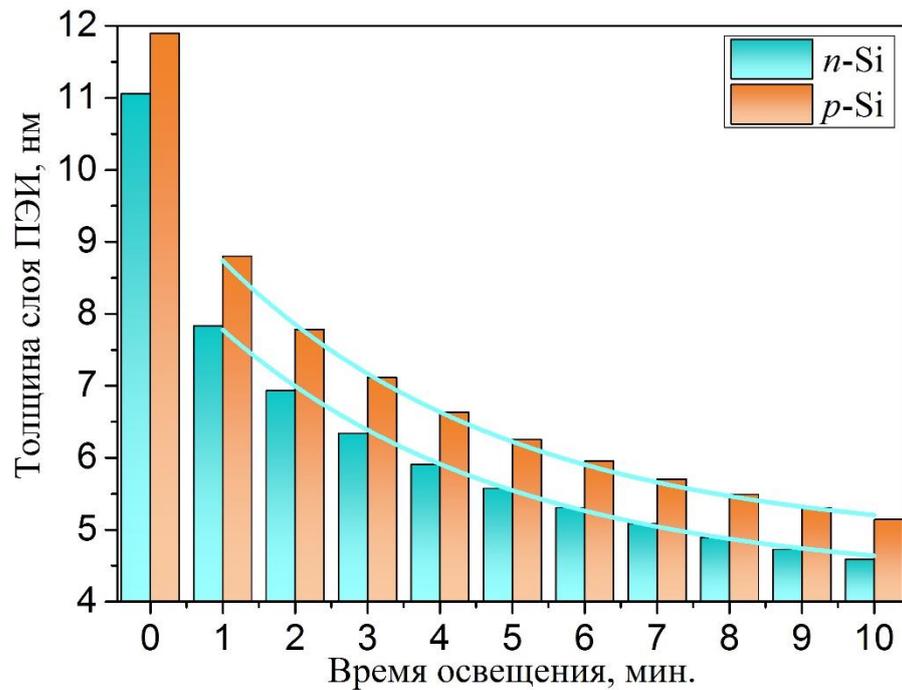


Рисунок 3.5 – Зависимость толщины покрытия полиэтиленimina, осажденного на поверхности подложек *p*-Si и *n*-Si от времени фотостимулированного осаждения

Из рисунка 3.5 видно, что с увеличением времени освещения во время адсорбции, уменьшение толщина слоя ПЭИ происходит по экспоненциальному закону, а именно:

$$d_{\text{ПЭИ}} = d_0 + S \cdot \tau \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3.24)$$

где d_0 , S и τ – константы; t – время освещения в процессе адсорбции молекул ПЭИ. Для *n*-Si: $d_0 = 4,29$ нм; $S = 1,125$ нм/мин; $\tau = 4$ мин. Для *p*-Si: $d_0 = 4,81$ нм; $S = 5,08$ нм/мин; $\tau = 3,9$ мин.

Полученные аппроксимацией временные зависимости толщины слоя ПЭИ константы можно интерпретировать следующим образом: d_0 – предельная минимальная толщина слоя ПЭИ, нанесенного при освещении; S – скорость уменьшения толщины слоя ПЭИ; τ – характеристическое время, за которое в среднем неравновесный электрон туннелирует в слой SiO₂ под действием электрического поля катионных молекул, адсорбированных на Si/SiO₂ и захватывается «медленными» ловушками в SiO₂. Для *n*-Si $\tau = 4$

минуты, для p -Si $\tau = 3,9$ минуты. То есть τ практически не зависит от типа проводимости Si, но возможно зависит от толщины и заряда SiO₂ и эффективного заряда адсорбируемых молекул ПЭИ. Сумма $S\tau + d_0$ равна значению толщины в начальный момент времени адсорбции. При $t = \tau$, толщина слоя ПЭИ становится меньше в 1,47 раз, и поскольку при прочих равных условиях (уровень освещенности, время адсорбции и освещения), τ ниже для p -Si, то можно говорить о большем влиянии фотостимуляции при создании наноразмерного слоя ПЭИ на кремнии p -типа.

Уменьшение толщины слоя ПЭИ при увеличении времени освещения во время адсорбции ПЭИ без активации процессов десорбции получено экспериментально и аналитически впервые. Результат также возможно объяснить одновременным протеканием процессов фотогенерации носителей заряда, их дрейфа и туннелирования в слой SiO₂ под действием электрического поля катионных молекул, а также характеристическими временами этих процессов.

3.4 Математическая модель вольт-фарадных характеристик сенсорных структур на основе Si и органического покрытия, полученных в условиях фотостимуляции и помещенных в раствор электролита

Биосенсорная твердотельная гибридная структура в процессе эксплуатации помещается в раствор электролита, в котором содержится изучаемое вещество (аналит). Ионы раствора электролита, взаимодействуя с поверхностью биосенсорной гибридной структуры на основе полупроводника, нарушают электростатическое равновесие зарядов в структуре Si/SiO₂/ПЭИ и изменяют электрофизические характеристики гибридной структуры. Поэтому при изучении характеристик полупроводниковой структуры с диэлектриком на поверхности (в частном случае с оксидом), помещенной в электролит, необходимо рассматривать систему, включающую и твердотельную сенсорную структуру, и окружающую её реакционную среду – электролит. В этом случае возможно учесть электронные процессы перезарядки состояний и

токопереноса в каждой части системы и спрогнозировать их влияние на итоговые характеристики сенсора. Для обозначения таких систем в научной литературе принят термин ЭОП-система (ЭОП – «электролит-оксид-полупроводник»).

В данном разделе будет проведено математическое моделирование вольт-фарадных характеристик (ВФХ) структуры $p\text{-Si/SiO}_2/\text{ПЭИ}$, помещенной в электролит (рисунок 3.6), при разных толщинах слоя ПЭИ. Толщина и характеристики слоя ПЭИ при этом зависят от параметров освещения (в первую очередь от интенсивности) в процессе адсорбции молекул ПЭИ на полупроводник. Для математического моделирования ВФХ указанных структур было проведено описание электронных процессов в полупроводниковой структуре в условиях фотостимулированного осаждения ПЭИ на её поверхность. Для упрощения моделирования, целью которого является установление зависимости сдвига потенциала плоских зон от параметров органического слоя полиэлектролита, нанесенного при освещении полупроводниковой подложки, емкость и сопротивление, связанные с поверхностными состояниями на границе раздела «полупроводник-оксид», не учитываются. Подобное упрощение применяется многими исследователями, и возможность такого подхода была показана в работах [25, 39].

На рисунке 3.6 изображена структура с уже сформированным ранее слоем ПЭИ на поверхности кремниевой подложки. В качестве электролита, в который помещена готовая структура, рассмотрим раствор соли NaCl , диссоциирующей в воде на Na^+ и Cl^- . Распределение зарядов в полупроводнике, оксиде и прилегающих слоях раствора качественно показано на рисунке 3.6.

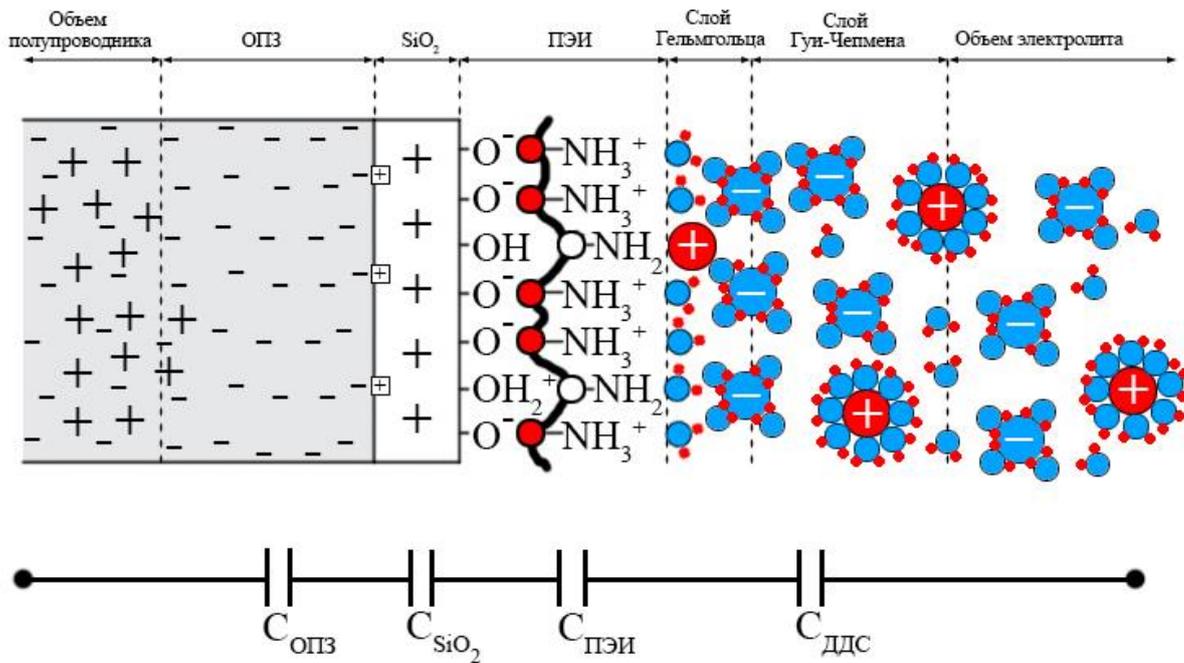


Рисунок 3.6 – Структура p -Si/SiO₂/ПЭИ/электролит (вверху) и схема её эквивалентной ёмкости (внизу): $C_{\text{ОПЗ}}$ – ёмкость ОПЗ в кремнии; C_{SiO_2} – ёмкость слоя окисла; $C_{\text{ПЭИ}}$ – ёмкость слоя ПЭИ; $C_{\text{ДДС}}$ – ёмкость диффузионного двойного слоя (слой Гуи-Чепмена)

ВФХ ЭОП-системы может быть теоретически описана путем объединения модели протонирования/депротонирования функциональных групп (гидроксо- и аминогруппы) на поверхности диэлектрика [96] с моделью поверхностного заряда полупроводника [104]. Благодаря такому подходу можно теоретически предсказать ВФХ ЭОП-систем для любых значений концентрации катионов водорода в электролите, концентраций ионов электролита, степени легирования полупроводника, толщины и материала диэлектрика.

Предполагается, что ВФХ измеряют в квазистатическом режиме, то есть при каждом значении приложенного напряжения на затвор должны соблюдаться условия электронейтральности и непрерывности потенциала. Заряды в ЭОП-системе в сумме должны быть равны нулю, в то время как падения потенциала в системе в сумме должны быть равны приложенному напряжению. Эти два условия позволяют численно определить распределения

потенциала и заряда в ЭОП-системе при заданном приложенном напряжении на затворе.

Поскольку слой молекул ПЭИ является проницаемым для молекул воды, то поверхностный заряд на границе двойного электрического слоя в электролите и слоя полиэтиленimina можно выразить через избыточные поверхностные концентрации протонированных аминогрупп ($\Gamma_{NH_3^+}$) молекул ПЭИ, концентрации протонированных гидроксогрупп ($\Gamma_{OH_2^+}$) на поверхности SiO_2 , а также избыточные поверхностные концентрации депротонированных гидроксогрупп (Γ_{O^-}):

$$\sigma_{\text{ПЭИ+SiO}_2} = q((\Gamma_{NH_3^+} + \Gamma_{OH_2^+}) - \Gamma_{O^-}) \quad (3.25)$$

Поверхностная концентрация избыточных протонированных участков аминогрупп может быть выражена через поверхностную концентрацию ионов водорода на поверхности слоя ПЭИ [H_S^+] и константы равновесия реакции протонирования $K_{NH_3^+}$ [96]:

$$\Gamma_{NH_3^+} = \frac{\Gamma_{NH_2} \cdot [H_S^+]}{K_{NH_3^+}}, \quad (3.26)$$

где Γ_{NH_2} – концентрация нейтрально заряженных аминогрупп на границе электролита и слоя полиэтиленimina [cm^{-2}].

Поверхностная концентрация ионов водорода, в свою очередь, определяется концентрацией ионов водорода в объеме электролита [H_b^+] [mol/cm^3] и разностью электростатических потенциалов на поверхности ПЭИ $\psi_{\text{ПЭИ}}$ и в объеме электролита ψ_{elec} :

$$[H_S^+] = [H_b^+] \cdot e^{\frac{-q(\psi_{\text{ПЭИ}} - \psi_{\text{elec}})}{kT}} \quad (3.27)$$

Подстановка уравнений (3.26) и (3.27) в (3.25) дает выражение для электростатического поверхностного заряда на границе раздела ПЭИ-электролит:

$$\sigma_{\text{ПЭИ}+\text{SiO}_2} = q \left(\frac{[H_b^+] \cdot \Gamma_{\text{NH}_2} \cdot e^{\frac{q(\psi_{\text{elec}} - \psi_{\text{ПЭИ}})}{kT}}}{K_{\text{NH}_3^+}} + \frac{[H_b^+] \cdot \Gamma_{\text{OH}^-} \cdot e^{\frac{q(\psi_{\text{elec}} - \psi_{\text{ПЭИ}})}{kT}}}{K_{\text{OH}_2^+}} - \frac{\Gamma_{\text{OH}^-}}{[H_b^+] \cdot e^{\frac{q(\psi_{\text{elec}} - \psi_{\text{ПЭИ}})}{kT}} \cdot K_{\text{O}^-}} \right) \quad (3.28)$$

Согласно [96], значения констант равновесия $K_{\text{NH}_3^+} = 10^{-11}$, $K_{\text{OH}_2^+} = 0,79$ и $K_{\text{O}^-} = 1,78$. Значения поверхностных концентраций нейтрально заряженных гидроксо- и аминогрупп на поверхности Si (100) со слоем SiO₂ соответственно равны $\Gamma_{\text{OH}^-} = 3,01 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ и $\Gamma_{\text{NH}_2} = 3,14 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ [151].

Заряд на границе раздела ПЭИ и электролита уравнивается зарядом ионов в электролите у поверхности полупроводниковой структуры, называемом диффузным двойным слоем Гуи-Чепмена [152]:

$$\sigma_{\text{ДДС}} = \sqrt{8kTn_{\text{ion}}\varepsilon_{\text{elec}}\varepsilon_0} \cdot \sinh\left(\frac{q(\psi_{\text{elec}} - \psi_{\text{ПЭИ}})}{2kT}\right) \quad (3.29)$$

где n_{ion} – концентрация NaCl в растворе [см³]; $\varepsilon_{\text{elec}}$ – диэлектрическая проницаемость раствора электролита; k – постоянная Больцмана; T – температура.

В свою очередь поверхностные заряды слоя ПЭИ и диффузного слоя Гуи-Чепмена уравниваются распределенным в полупроводнике (в Si) зарядом ОПЗ σ_{Si} [104]:

$$\sigma_{\text{Si}} = \frac{\sqrt{2} \cdot k \cdot T \cdot \varepsilon_{\text{Si}} \cdot \varepsilon_0}{q \cdot L_D} \sqrt{K_\lambda (e^{-Y} + Y - 1) + K_\lambda^{-1} (e^Y - Y - 1)}, \quad (3.30)$$

где $Y = \frac{q\varphi_s}{kT}$; $K_\lambda = \frac{p_0}{n_i}$ – степень легирования полупроводника; n_i – концентрация собственных НЗ в полупроводнике; ε_{Si} – диэлектрическая постоянная кремния; p_0 – равновесная концентрация дырок в *p*-Si; L_D – длина Дебая.

Емкость, связанная с каждым значением напряжения при измерении ВФХ, получается путем вычисления суммы последовательно соединенных емкостей: емкости двойного диффузионного слоя Гуи-Чепмена, емкостей SiO₂ и ПЭИ, а также емкости ОПЗ легированного Si. При этом изменением заряда внутри диэлектрических слоев ПЭИ и SiO₂ при изменении напряжения смещения можно пренебречь. Суммарная емкость системы ЭОП в этом случае:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{S} \cdot \left(\frac{1}{C_{\text{ддс}}} + \frac{1}{C_{\text{пэи}}} + \frac{1}{C_{\text{SiO}_2}} + \frac{1}{C_{\text{Si}}} \right), \quad (3.31)$$

где S – площадь контакта [см^2]; $C_{\text{пэи}} = \varepsilon_{\text{пэи}} \varepsilon_0 / D$; $C_{\text{SiO}_2} = \varepsilon_{\text{SiO}_2} \varepsilon_0 / d$; D – толщина слоя ПЭИ; d – толщина слоя SiO_2 . Необходимо отметить, что в данном случае емкостью C_{Si} является емкостью ОПЗ.

Для компьютерного моделирования ВФХ ЭОП-системы необходимо численно решить следующую систему нелинейных уравнений:

$$\begin{cases} \sigma_{\text{ддс}} + \sigma_{\text{пэи}} + \sigma_{\text{SiO}_2} - \sigma_{\text{Si}} = 0 \\ V_G = (\psi_{\text{elec}} - \psi_{\text{пэи}}) - (\psi_{\text{пэи}} - \psi_{\text{SiO}_2}) - \\ - (\psi_{\text{SiO}_2} - \psi_{\text{Si}_{\text{surf}}}) - (\psi_{\text{Si}_{\text{surf}}} - \psi_{\text{Si}_{\text{bulk}}}) + \Delta\Phi \\ \frac{1}{C} = \frac{1}{S} \cdot \left(\frac{1}{C_{\text{ддс}}} + \frac{1}{C_{\text{пэи}}} + \frac{1}{C_{\text{SiO}_2}} + \frac{1}{C_{\text{Si}}} \right) \end{cases} \quad (3.32)$$

где V_G – внешнее прикладываемое напряжение; Φ – разность работ выхода электронов из Ag/AgCl -электрода и кремния в вакуум; $(\psi_{\text{пэи}} - \psi_{\text{SiO}_2}) = q\sigma_{\text{пэи}}D/2\varepsilon_{\text{пэи}}\varepsilon_0$; $(\psi_{\text{пэи}} - \psi_{\text{SiO}_2}) = q\sigma_{\text{SiO}_2}d/2\varepsilon_{\text{SiO}_2}\varepsilon_0$.

Система нелинейных уравнений решалась численно методом доверительных областей в среде Matlab (функция `fsolve`). Значения σ_{SiO_2} брались из ранее полученных полуэмпирических данных (см. раздел 3.2). В расчетах использовались значения толщин слоя ПЭИ, соответствующие «темновому» и фотостимулированному осаждению на кремниевую структуру. Значение pH раствора электролита варьировалось от 3 до 11 с шагом 2 для каждой структуры. В результате были рассчитаны ВФХ структуры $p\text{-Si}/\text{SiO}_2/\text{электролит}$ и $p\text{-Si}/\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}/\text{электролит}$ при различных значениях pH электролита и условий нанесения слоя ПЭИ. Результаты расчетов показаны на рисунке 3.7а.

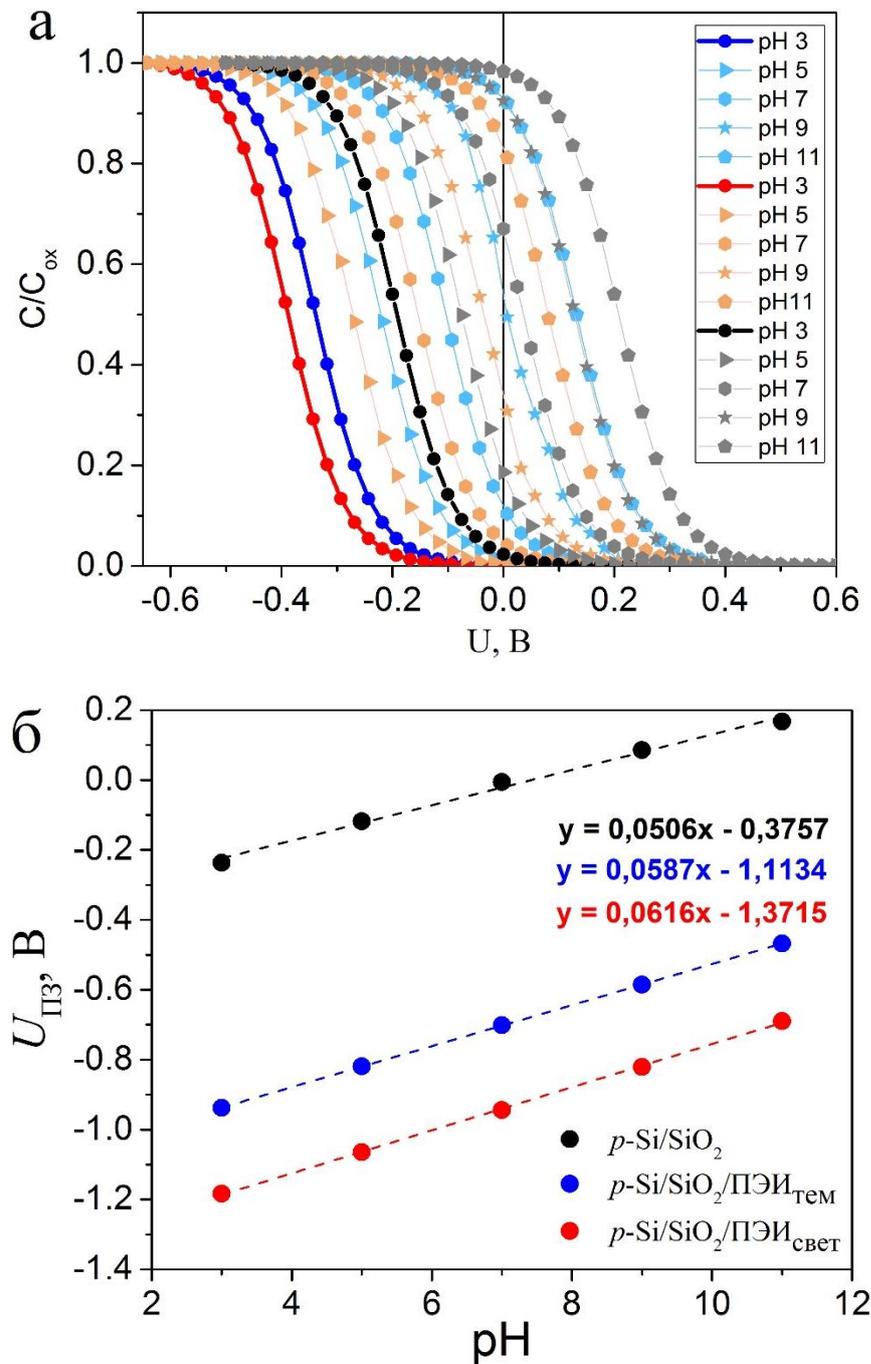


Рисунок 3.7 – а) Рассчитанные ВФХ структур $p\text{-Si/SiO}_2$, помещенных в электролит (черные кривые) и структур $p\text{-Si/SiO}_2/\text{ПЭИ}$ в растворе электролита для случаев, когда слой ПЭИ наносили в темноте (синие кривые) и при освещении с длиной волны 650 нм и интенсивностью 85 мВ/см^2 (красные кривые) в течение 10 минут; б) значения потенциала плоских зон в зависимости от значений pH электролита

Из рассчитанных кривых видно, что после нанесения слоя катионного полиэлектролита полиэтиленimina ВФХ сдвигается влево, то есть при

фиксированном значении напряжения смещения электрическая емкость всей системы уменьшается. Объяснить это можно следующим образом: при адсорбции молекул катионного полиэлектролита на поверхности кремния со слоем оксида увеличивается положительный заряд, что приводит к увеличению числа электронов в ОПЗ и, следовательно, к увеличению ширины ОПЗ и уменьшению емкости ОПЗ. При фотостимулированном осаждении ПЭИ сдвиг ВФХ на 35% больше, чем в случае осаждения ПЭИ в темноте, что можно объяснить увеличением числа молекул ПЭИ при фотостимуляции полупроводника. Эти данные хорошо согласуются с экспериментальными данными, показанными в разделе 4.

Из рисунка 3.7б видно, что структура со слоем ПЭИ, нанесенным при освещении, обладает наивысшей чувствительностью к рН раствора электролита (59 мВ/рН). Это можно объяснить тем, что в случае фотостимулированного нанесения толщина слоя ПЭИ становится меньше, чем в случае осаждения молекул ПЭИ в темноте. При неизменной плотности аминогрупп на поверхности слоя ПЭИ (то есть при неизменном заряде на поверхности ПЭИ), уменьшение толщины слоя ПЭИ приводит к меньшему падению напряжения на этом слое. Поскольку падения потенциала в системе в сумме должны быть равны приложенному напряжению, то уменьшение падения напряжения на слое ПЭИ приводит к увеличению электростатического потенциала электролита, что в свою очередь компенсируется изменением ОПЗ в кремнии. Это изменение в чувствительности к рН необходимо учитывать при адсорбции молекул фермента (например, глюкозооксидазы) на поверхность структуры Si/SiO₂/ПЭИ и последующем проведении ферментативной реакции с целью определения концентрации аналита.

3.5 Выводы по третьему разделу

Результаты, представленные в третьем разделе, были опубликованы в работе [153]. Основные выводы и результаты работы приведены ниже.

В третьем разделе диссертации изложена математическая модель вольт-фарадных характеристик структуры на основе монокристаллического кремния со слоем полиэтиленimina, полученной с применением метода фотостимулированной адсорбции и погруженной в электролит. Математическая модель учитывает влияние на ВФХ структуры Si/SiO₂/ПЭИ параметров и характеристик наноразмерного полимерного покрытия, формирующегося в условиях освещения полупроводника, и, соответственно, учитывает:

- генерацию неравновесных носителей заряда в Si;
- туннелирование неравновесных носителей заряда в SiO₂ в электрическом поле иммобилизованных молекул ПЭИ;
- изменение эффективного поверхностного заряда структуры полупроводник/оксид/полимер в результате суммарного действия генерации неравновесных носителей заряда и их туннелирования в слой SiO₂;
- различные конформации адсорбирующихся полиэлектролитных молекул, вызванные изменяющейся в процессе освещения величиной поверхностной плотности заряда подложки.

Новизна полученных результатов имеет научное и прикладное значение, а именно:

- впервые показана зависимость толщины буферного слоя ПЭИ от времени освещения в процессе создания гибридной структуры. С увеличением времени освещения во время формирования покрытия уменьшение толщины слоя ПЭИ изменяется по экспоненциальному закону, причем эффект от освещения больше в случае использования подложек *n*-Si. Указанный эффект не является тривиальным, но может быть объяснён при учете туннелирования неравновесных носителей заряда, генерируемых в Si, через SiO₂ в электрическом поле иммобилизованных молекул ПЭИ;
- показано, что туннелирование неравновесных электронов в поле катионного полиэлектролита дает изменение плотности заряда состояний $\Delta\sigma_{ок}$ для *p*-Si сравнимое с действием освещения на полупроводниковую структуру

в отсутствии полиэлектrolитного покрытия, а для *n*-Si $\Delta\sigma_{ox}$ превышает $\Delta\sigma_{ill}$ более чем в 20 раз. Поскольку процесс туннелирования электронов в поле катионного полиэлектrolита является специфичным для фотостимулированного осаждения полиэлектrolита на полупроводниковую подложку, то существенное различие значений для соотношения $\Delta\sigma_{ox}/\Delta\sigma_{ill}$ в случае *n*-Si и *p*-Si является одним из факторов, определяющих различную эффективность освещения при изменении характеристик полиэлектrolитных покрытий, наносимых на кремний различных типов проводимости;

- уменьшение толщины полиэлектrolитного покрытия, получаемого при освещении полупроводника во время осаждения на него молекул полиэлектrolита, не связано с активацией десорбции ПЭИ при освещении и не зависит от типа проводимости кремния, как в большинстве известных публикаций по фотосорбции. Уменьшение толщины полиэлектrolитного покрытия в условиях фотостимуляции полупроводника объясняется изменением конформации полиэлектrolитных молекул под действием электрического поля поверхностных состояний структуры Si/SiO₂, изменения которого вызваны, в свою очередь, освещением;

- впервые рассчитаны ВФХ структуры *p*-Si/SiO₂/ПЭИ, помещенной в электrolит и полученной методом фотостимулированного осаждения ПЭИ, на основе модели ЭОП-системы, объединяющей модель протонирования/депротонирования функциональных групп (гидроксо- и аминогруппы) на поверхности диэлектрика с моделью поверхностного заряда полупроводника. Система нелинейных уравнений, решенная численно методом доверительных областей в среде Matlab, позволяет оценить величину сдвига потенциала плоских зон при изменении параметров буферного слоя полиэлектrolита на поверхности полупроводникового преобразователя;

- показано, что изменение параметров буферного слоя ПЭИ, вызванное освещением пластины Si в процессе осаждения молекул ПЭИ, приводит на 35 % к большему сдвигу потенциала плоских зон, чем в случае нанесения ПЭИ в темноте. Эти данные хорошо согласуются с экспериментальными данными;

- получено, что фотостимулирование кремниевой подложки во время адсорбции молекул ПЭИ на поверхность p -Si/SiO₂ приводит к увеличению чувствительности к рН раствора электролита, что является важным фактом, который необходимо учитывать при создании сенсорной структуры на основе полупроводникового преобразователя, молекул фермента и интерфейсного слоя ПЭИ;

- благодаря такому подходу становится возможно теоретически предсказать ВФХ ЭОП-систем для любых значений концентрации катионов водорода в электролите, концентраций ионов электролита, степени легирования полупроводника, толщины и материала диэлектрика.

В результате можно сформулировать **3-е и 4-е положения, выносимые на защиту:**

- Разработанная математическая модель вольт-фарадной характеристики структуры на основе Si/SiO₂ со слоем полиэтиленimina, погруженной в электролит, позволяет количественно прогнозировать изменение вольт-фарадных характеристик указанной структуры, полученной с применением метода фотостимулированного нанесения полиэтиленimina, благодаря учету процессов генерации неравновесных носителей заряда в Si при освещении и их туннелирования из Si к «медленным» состояниям в SiO₂, стимулированного электрическим полем иммобилизованных молекул полиэтиленimina.

- Освещение полупроводника в процессе нанесения на него слоя полиэтиленimina приводит к большему сдвигу потенциала плоских зон (до 35 %), чем в случае осаждения в темноте, и к увеличению чувствительности сенсорной структуры к рН раствора электролита на 20 – 25 %.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ Si И ФЕРМЕНТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ

Электрохимические сенсоры, работающие на полевом эффекте, изучаются уже более 40 лет [154]. Среди них можно выделить следующие типы датчиков: ион-селективный полевой транзистор (ИСПТ) [155], емкостные датчики [156], свето-адресуемые потенциометрические сенсоры (САПС) [36], а также датчики на основе приборов с зарядовой связью (ПЗС) [157]. Все вышеуказанные виды сенсоров имеют общую структуру, в которой благодаря эффекту поля в ответ на изменение поверхностного потенциала происходит перераспределение носителей заряда в приповерхностном слое полупроводника. Емкостные датчики на основе структуры органический слой – оксид – полупроводник (ООП) обладают преимуществом по сравнению с другими видами датчиков, поскольку имеют простую структуру, а также отличаются простотой измерения и обработки выходного сигнала (электрической емкости). Если ООП-структуру поместить в исследуемый электролит и ко всей системе «электролит-ООП» (см. рисунок 4.1) приложить постоянное смещение, то на границе раздела «полупроводник-оксид» появится слой, обедненный основными носителями заряда. Ширина и, следовательно, емкость обедненного слоя будет зависеть от поверхностного потенциала.

Емкость ООП-структуры может быть представлена в виде 3-х конденсаторов, соединенных последовательно, а именно емкостью ОПЗ в кремнии (C_{OP3}), емкостью слоя оксида (C_{ox}) и емкостью органического слоя (C_{ol}). Тогда общая емкость будет определяться как:

$$\frac{1}{C_{обш}} = \frac{1}{C_{OP3}} + \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{ol}} \quad (4.1)$$

В случаях, когда ООП-структура погружается в разбавленный раствор электролита, может потребоваться введение четвертой емкости – емкости двойного заряженного слоя (C_{dl}). Для растворов с концентрацией $NaCl \geq 100$

мМ ёмкость C_{dl} сводится к емкости слоя Гельмгольца (C_H), которая очень высока (около 3 мкФ/см^2) для случая использования в качестве устройства, преобразующего отклик распознающего элемента в измеряемый сигнал, полупроводниковой пластины [158]. Предполагается, что C_H и её изменения оказывают незначительное влияние на общую емкость всей системы. В случае обеднения $C_{OПЗ}$ оказывает наибольшее влияние на общую емкость, так как это самая маленькая емкость в системе [159]. Для ООП-структур на основе полупроводника n -типа, когда напряжение смещения на затворе изменяется в сторону отрицательных значений, $C_{OПЗ}$ экспоненциально уменьшается, а ширина области обеднения увеличивается. Когда потенциал подложки меньше или равен потенциалу плоских зон, $C_{OПЗ}$ перестаёт влиять на общую емкость. В этом случае при измерении импеданса и расчёте эквивалентной емкости ООП-структуры, эквивалентная схема замещения была представлена в виде последовательной RC-цепочки. Поэтому в области обогащения можно определить толщину слоя диэлектрика или изучить изменения в двойном заряженном слое.



Рисунок 4.1 – Фотография внешнего вида электрохимической ячейки (слева), а также её схематическое изображение (справа)

Также ВФХ ООП-структур могут быть использованы для определения характеристик полупроводниковых материалов и, в частности, для определения степени легирования и потенциала плоских зон V_{FB} полупроводника. Для монополярного полупроводника зависимость C_{OPZ} от концентрации легирующей примеси N полупроводника и от приложенного напряжения имеет вид:

$$C_{OPZ}^{-2} = \frac{2(V_{FB} - V_{bias})}{q\epsilon_{Si}\epsilon_0 N} \quad (4.2)$$

где V_{FB} и V_{bias} – потенциал плоских зон и постоянное смещение, соответственно; q – элементарный заряд; ϵ_{Si} – диэлектрическая проницаемость Si ; ϵ_0 – электрическая постоянная, N – степень легирования полупроводника.

На рисунке 4.1б схематически показана электрохимическая ячейка, которая была использована для измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) ООП с адсорбированными слоями ПЭИ и GOx, помещенная в электролит. Для измерений полупроводниковая подложка после перекисно-аммиачной обработки монтировалась в электрохимическую ячейку. Лицевая поверхность была герметизирована уплотнительным кольцом и контактировала с электролитом и Ag/AgCl-электродом сравнения, а обратная сторона с напылённым металлическим контактом, изолированная от раствора – с позолоченным штекером. Измерения проводились при комнатной температуре. В ячейку с образцом доливали раствор NaCl и ожидали 30 минут для достижения равновесия системы. Через 30 минут измеряли ВФХ сначала не модифицированных образцов, а затем ВФХ образцов после адсорбции ПЭИ в темноте или при освещении светом из диапазона поглощения кремния. Время адсорбции ПЭИ как в темноте, так и при освещении составляло 10 мин.

Твердотельные биосенсоры для детектирования глюкозы были охарактеризованы в растворах глюкозы с различным содержанием D-глюкозы от 1 мМ до 10 мМ с помощью измерения ВФХ с использованием зондовой станции Cascade Microtech, контролируемой анализатором полупроводниковых приборов Agilent B1500A. Измерения ВФХ проводились на частоте 1 кГц. До нанесения ПЭИ и GOx структуры Si/SiO₂ погружались в

ацетатный или калий-фосфатный буферный раствор с рН 3,8–7,5 с концентрацией NaCl 0,15 М. Для измерения ВФХ на Ag/AgCl-электрод сравнения подавалось постоянное смещение, а также переменное напряжение малой амплитуды (20 мВ). После каждого измерения область затвора датчика промывали буферным раствором.

Построив экспериментальную ВФХ в координатах (4.2), по наклону линейного участка можно определить степень легирования полупроводника, а по значению V_{bias} , при котором $C_{ОПЗ}^{-2} = 0$ определяется потенциал плоских зон [160].

Основным применением сенсорных ООП-структур является распознавание биомолекул (например, глюкозы) с помощью специфических ферментативных реакций. После прохождения ферментативной реакции (в случае глюкозы - это реакция её окисления в присутствии фермента глюкозооксидазы), происходит сдвиг вольт-фарадной характеристики (ВФХ) из-за изменения концентрации катионов водорода вблизи затвора ООП-датчика. При этом сдвиг ВФХ по оси емкостей в области обогащения в направлении меньших значений емкости будет обусловлен дополнительной последовательно включенной емкостью/импедансом органических слоёв (буферного слоя и слоя молекул фермента), которые наносят на поверхность полупроводника для обеспечения лучшей иммобилизации молекул фермента и обеспечения селективности ООП-сенсора. Таким образом, параметры буферного слоя и слоя молекул фермента на поверхности полупроводника будут оказывать влияние на вид ВФХ ООП-структуры, помещенной в раствор электролита, и на её чувствительность к параметрам электролита, то есть будут влиять на чувствительность биосенсора к аналиту.

Из результатов, показанных в разделе 2, следует, что освещение полупроводниковой подложки длинами волн из области её поглощения во время нанесения на её поверхность наноразмерного слоя полимера приводит к изменению характеристик, как полупроводника, так и полимерного

покрытия, что и будет использовано в экспериментах, направленных на увеличение чувствительности биосенсора.

В данной разделе показаны результаты исследования влияния фотостимулирования полупроводниковой (кремниевой) подложки в процессе осаждения на неё полиэлектролитных молекул (в том числе и молекул фермента) на ВФХ биосенсорной структуры Ti/Si/SiO₂/ПЭИ/GO_x, помещенной в раствор электролита/глюкозы. Также проведен анализ изменения потенциала плоских зон ВФХ системы электролит – ООП-структура и чувствительности ферментативного сенсора к глюкозе за счет применения освещения указанным способом.

Результаты исследований, изложенные в разделе 4, опубликованы в статьях [161-163].

4.1 Влияние освещения полупроводниковой подложки в процессе адсорбции на неё полиэлектролитных молекул на электрофизические характеристики структуры «полупроводник – органическое покрытие», помещенной в электролит

На рисунках 4.2 и 4.3 показаны ВФХ для подложек *p*-Si и *n*-Si, которые были измерены до и после нанесения ПЭИ в растворе соли NaCl. Измерения таких ВФХ необходимо, поскольку они задают «базовый» уровень при исследованиях чувствительности к глюкозе, измеряемой исключительно в соленых растворах, близких к физиологическим. Выбор NaCl в качестве базового электролита обусловлен тем, что в ряде работ [164] показано, что соль NaCl не влияет на каталитическую активность фермента и обеспечивает нативное состояние глюкозы в растворе.

Видно, что ВФХ сдвигаются вдоль оси напряжений в сторону отрицательных значений после модификации поверхности кремниевых структур слоем ПЭИ, причем направление этого сдвига не зависит от типа проводимости Si. Согласно [165, 166], сдвиг потенциала плоских зон при измерении ВФХ коррелирует с числом адсорбированных молекул ПЭИ. Из

рисунка 4.2 следует, что при одинаковых параметрах освещения, уровнях легирования кремния и параметрах используемого полиэлектrolита в случае *p*-Si фотостимулированное осаждение ПЭИ увеличивает сдвиг потенциала плоских зон (ΔU) на 45% по сравнению с осаждением ПЭИ в темноте, в то время как для *n*-Si потенциал плоских зон сдвигается только на 29% по сравнению с осаждением ПЭИ в темноте.

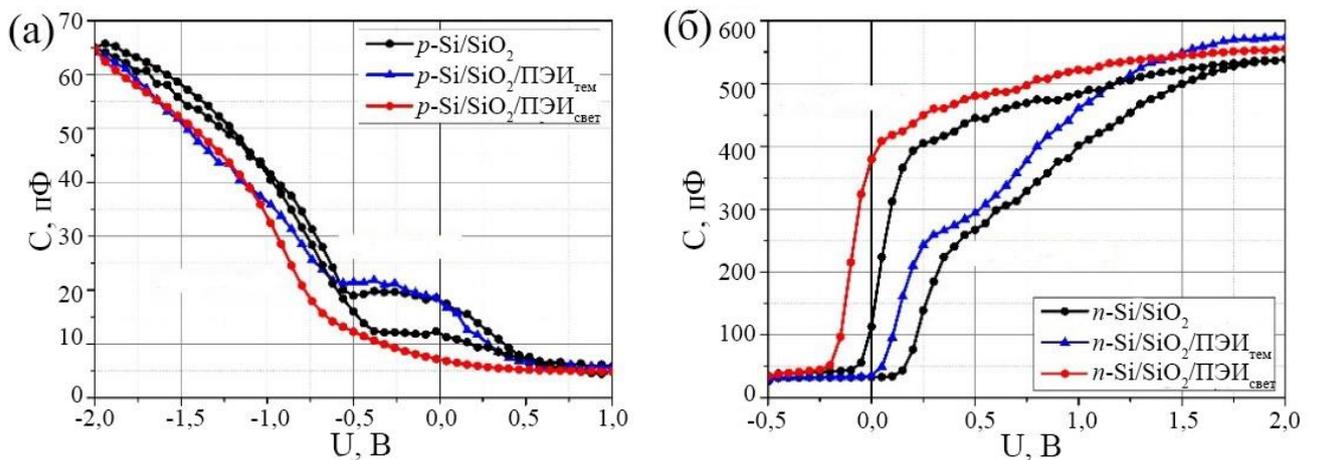


Рисунок 4.2 - ВФХ, измеренные на частоте 1 кГц для структур, погруженных в раствор электролита, на основе *p*-Si (а) и *n*-Si (б) со слоем ПЭИ, нанесенным в темноте и при освещении

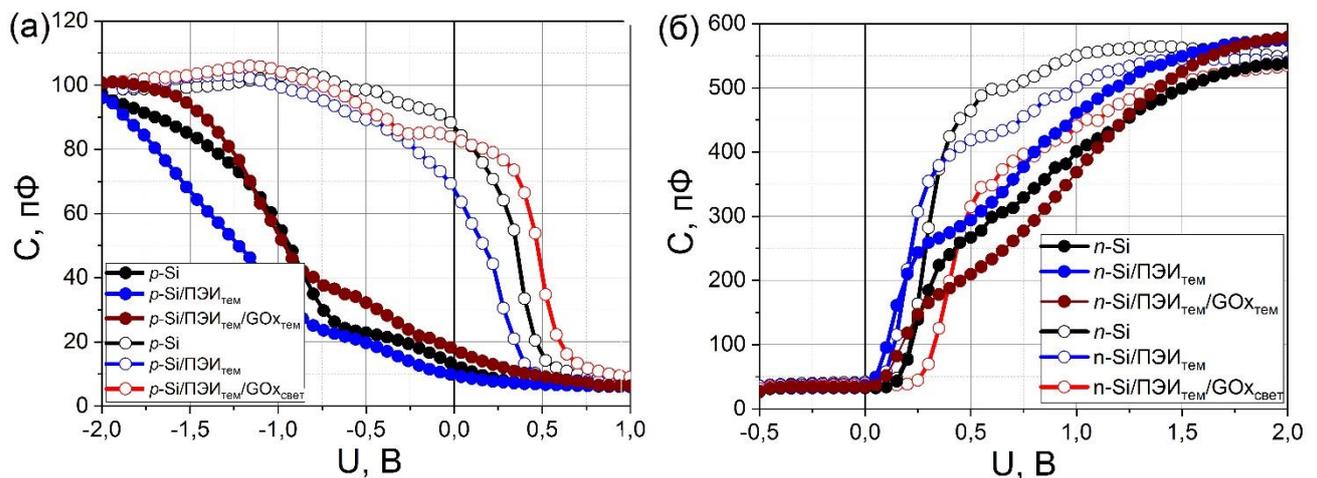


Рисунок 4.3 - ВФХ, измеренные на частоте 1 кГц для структур, погруженных в раствор электролита, на основе *p*-Si (а) и *n*-Si (б) со слоями ПЭИ и GOx, нанесенными в темноте и при освещении

Необходимо подчеркнуть, что все измерения ВФХ походили без освещения (в темноте), а освещение меняло параметры слоя ПЭИ и

формируемой структуры Si/SiO₂/ПЭИ только на этапе формирования органического слоя.

Изменение значения емкости в области обеднения на ВФХ после нанесения слоя ПЭИ связано с тем, что ПЭИ является катионным полиэлектролитом, то есть при его адсорбции на поверхность Si/SiO₂ увеличивается положительный заряд на затворе, что в случае *p*-Si приводит к увеличению ширины ОПЗ и, следовательно, уменьшению емкости, в то время как для *n*-Si увеличение положительного заряда на затворе приводит к уменьшению ОПЗ и, соответственно, к увеличению емкости.

Нанесение последующего слоя анионного полиэлектролита (молекул фермента GOx) на структуры *p*-Si/SiO₂/ПЭИ и *n*-Si/SiO₂/ПЭИ приводит к сдвигу ВФХ вдоль оси напряжений в сторону положительных значений. Для *p*-Si/SiO₂/ПЭИ фотостимулированное осаждение GOx уменьшает сдвиг потенциала плоских зон на 21% по сравнению с осаждением GOx в темноте. В то время как для *n*-Si/SiO₂/ПЭИ смещение потенциала плоских зон увеличивается на 124% по сравнению с осаждением GOx в темноте.

Это можно объяснить изменением (уменьшением в первом случае и увеличением во втором) числа иммобилизованных молекул GOx при освещении кремния во время адсорбции молекул фермента. В результате происходит перезарядка «быстрых» состояний на границе раздела Si/SiO₂ и «медленных» состояний на границе раздела SiO₂/ПЭИ. Это приводит либо к уменьшению для структур на основе *p*-Si, либо к увеличению для структур на основе *n*-Si электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными молекулами GOx и поверхностью структуры Si/SiO₂/ПЭИ.

Эти предположения подтверждаются АСМ-изображениями (рисунок 4.4), которые уже визуально позволяют оценить количество осажденной глюкозооксидазы. Количественно изменение сдвига потенциала плоских зон коррелирует с изменением количества молекул GOx, полученным за счет активации фотоэлектронных процессов в кремнии. Подробно алгоритмы компьютерной обработки сканов и количественные изменения плотности

адсорбированных молекул полиэлектролитов при фотостимуляции полупроводниковой подложки описаны в разделе 2.2.

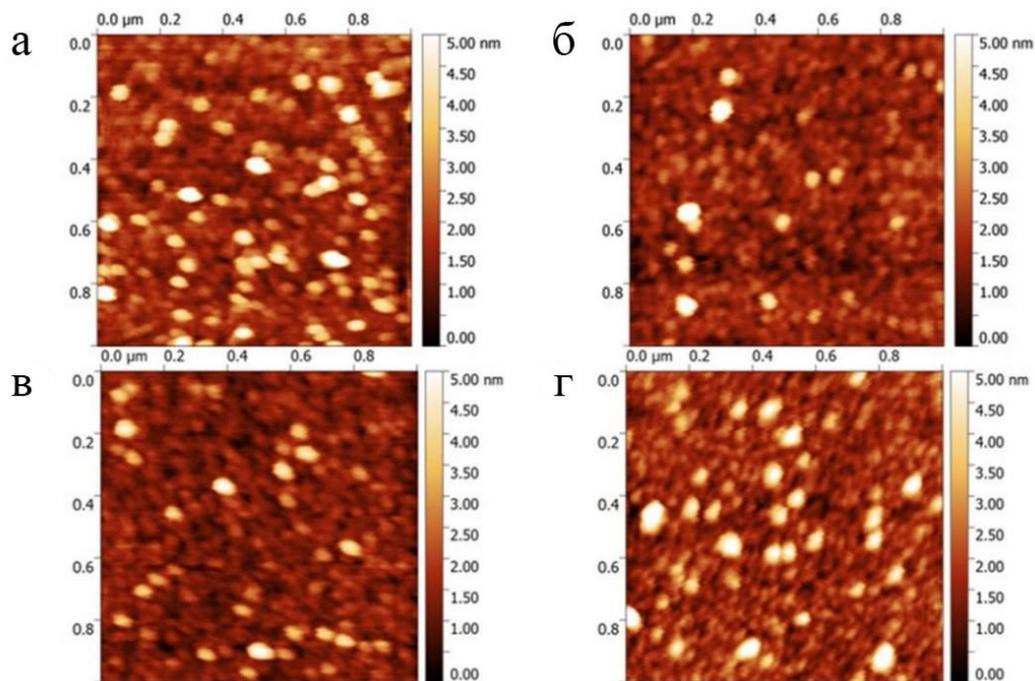


Рисунок 4.4 - АСМ-изображение подложек после адсорбции GOx на *p*-Si/SiO₂/ПЭИ (а, б) и *n*-Si/SiO₂/ПЭИ (в, г) в темноте (а, в) и при освещении (б, г)

Таким образом, показано, что сдвиг ВФХ может быть связан с изменением количества осажденных молекул полиэлектролита (и их суммарным зарядом) и с изменением ширины ОПЗ в Si, которая зависит от напряжения на затворе, а также от возможных изменений потенциала на границе «затвор-электролит» после нанесения полиэлектролитных слоев. Следовательно, любые изменения сопротивления/емкости полиэлектролитного покрытия, а также поверхностного потенциала, индуцированные освещением подложки во время осаждения полиэлектролитных молекул, будут модулировать общий импеданс и, соответственно, емкость всей структуры. Это может быть использовано в качестве индикации нанесения полиэлектролитного покрытия и изменений его параметров в случае фотостимулированного осаждения полиэлектролита на полупроводниковую фоточувствительную подложку, а также для индикации ферментативных реакций.

4.2 Влияние pH раствора электролита на вольт-фарадные характеристики сенсорной структуры на основе кремния, помещенной в раствор электролита

Поскольку принцип работы ООП-датчика, модифицированного слоем ферментов, основан на обнаружении изменений поверхностного потенциала, вызванных изменениями положительного заряда на затворе (изменение концентрации катионов водорода эквивалентно изменению показателя pH раствора, в который помещен сенсор) вблизи поверхности Si/SiO₂, вызванных в свою очередь ферментативной реакцией, то для начала необходимо доказать чувствительность структуры Si/SiO₂ к изменениям pH раствора. На рисунке 4.5 показаны типичные ВФХ (рисунки 4.5а, в), полученные для структур Si-SiO₂ в растворах с разным pH, и калибровочная кривая (рисунки 4.5б, г) ООП-датчика, измеренные в 0,1 М натрий-ацетатном буферном растворе (pH 3,8-4,5) и 0,1 М калий-фосфатном буферном растворе (5,9-7,5). Наблюдается почти линейный отклик на изменение pH в диапазоне значений 3,8 – 7,5 для *p*-Si с чувствительностью в среднем около 43 мВ/pH на измерительной частоте 1 кГц.

Для *n*-Si также наблюдается линейная зависимость от изменения pH в интервале 4,65 – 6,8 с чувствительностью в среднем 44 мВ/pH. Таким образом, используемые подложки кремния с электронной и дырочной проводимостью обладают схожей чувствительностью к изменению pH раствора электролита, что позволяет сравнивать результаты (для *p*-Si и *n*-Si) исследований на чувствительность ООП-сенсора к глюкозе между собой.

Сдвиг ВФХ связан с тем, что при смещении pH раствора в щелочную сторону на поверхности полупроводника увеличивается отрицательный заряд (количество OH-групп). Это приводит к отталкиванию электронов от поверхности вглубь Si, что, в свою очередь, уменьшает ширину области пространственного заряда (ОПЗ) в *p*-Si, и увеличивает её в *n*-Si. В результате общая емкость всей системы, соответственно, увеличивается или уменьшается [166].

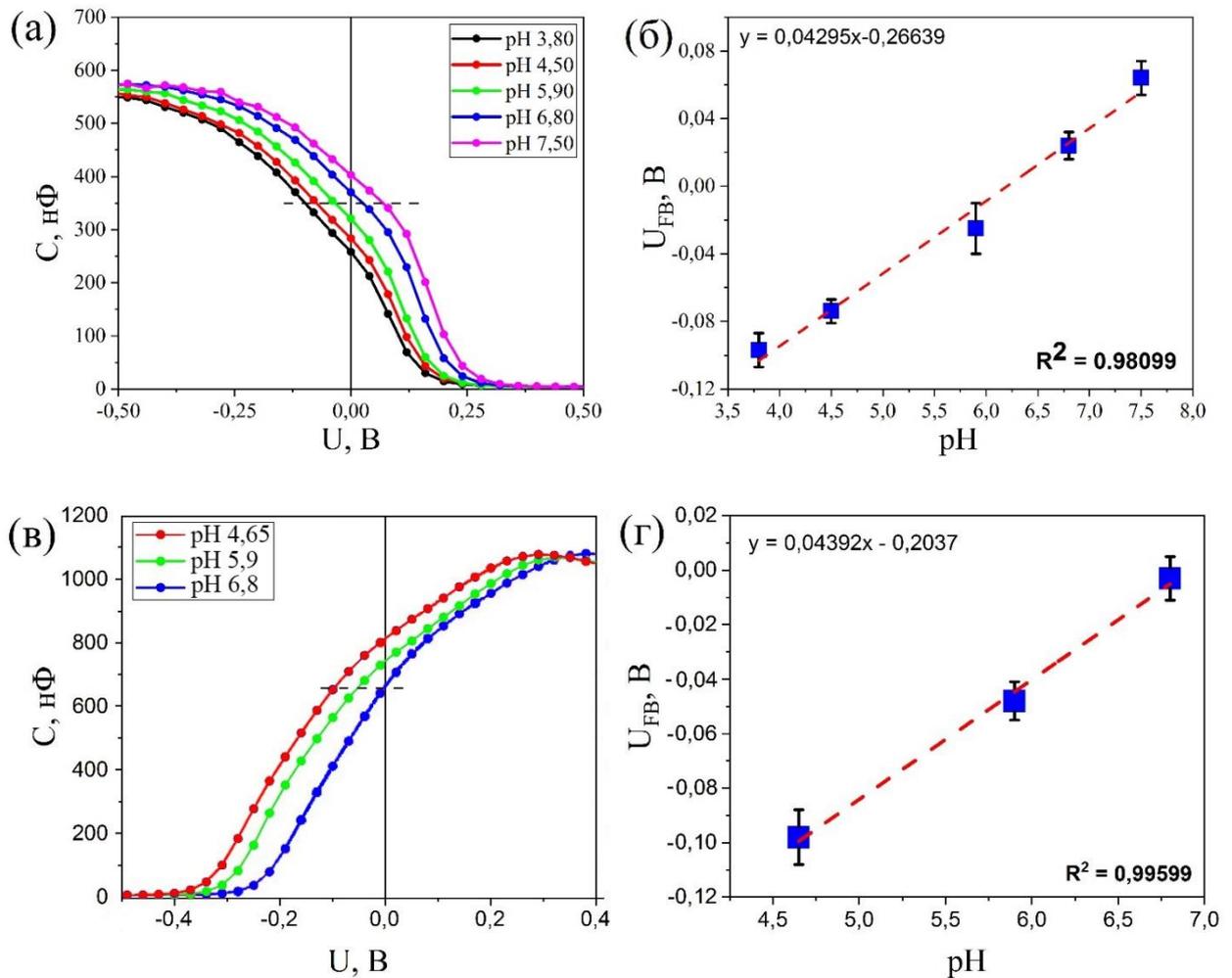


Рисунок 4.5 – ВФХ структур Si-SiO₂ до иммобилизации молекул ПЭИ и GOx, измеренные в 0,1 М буферных растворах ацетата натрия (рН 3,8-4,5) и 0,1 М фосфата калия (5,9-7,5) для *p*-Si (а) и *n*-Si (в); б, г - калибровочные кривые, полученные из значений сдвигов потенциала плоских зон для структур на основе *p*-Si и *n*-Si, соответственно

Для того, чтобы отследить отклик к изменению рН раствора в случае проведения ферментативной реакции с очень малой концентрацией молекул глюкозы, необходимо использовать буферный раствор с концентрацией гораздо меньшей 0,1 М для исключения «шунтирования» сигнала на глюкозу. На рисунке 4.6 показаны ВФХ структуры *n*-Si/SiO₂, погруженной в электролит с концентрацией NaCl 0,15 М и концентрацией буфера 0,2 мМ со значениями рН 5,6 и 7,3.

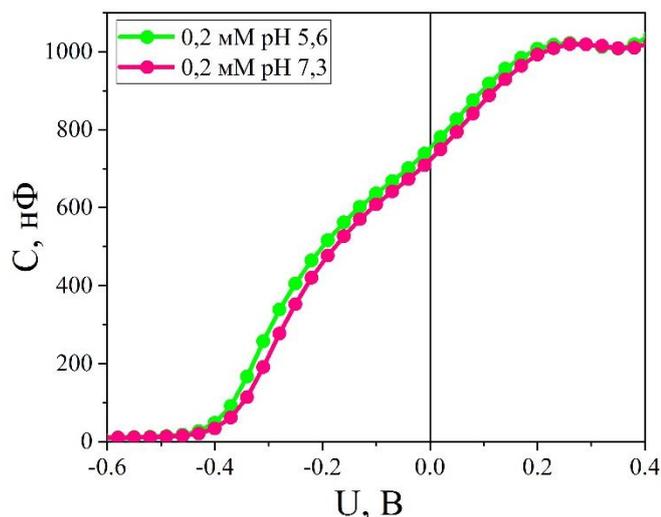


Рисунок 4.6 - ВФХ структур Si-SiO₂ до иммобилизации молекул ПЭИ и GOx, измеренные в 0,2 мМ буферных растворах ацетата натрия (рН 5.6) и 0,2 мМ фосфата калия (рН 7.3) для *n*-Si

Видно, что изменение рН раствора приводит к таким же качественным изменениям, как на рисунке 4.5. Однако чувствительность снижается до 23 мВ/рН.

4.3 Влияние освещения кремния в процессе создания гибридной структуры на чувствительность емкостного биосенсора к глюкозе

Чувствительность к глюкозе ООП-биосенсоров изучали с помощью измерений ВФХ при приложении напряжения к системе электролит – ООП-структура по изменению значений потенциала плоских зон. На рисунке 4.7 и 4.8 показаны типичные ВФХ ООП-биосенсора, где молекулы GOx наносили в темноте (рисунки 4.7а и 4.8а) и при освещении подложек *p*-Si и *n*-Si во время нанесения на них GOx (рисунки 4.7б и 4.8б). Измерения проводились в рабочем буфере и в растворах D-глюкозы разных концентраций от 1 до 10 мМ. ВФХ демонстрируют высокочастотное поведение с типичной областью накопления, обеднения и инверсии. С увеличением концентрации глюкозы в растворе ВФХ смещаются вдоль оси напряжения в направлении отрицательных значений напряжения. Это связано с увеличением

концентрации H^+ на поверхности ООП-сенсора вследствие ферментативной реакции.

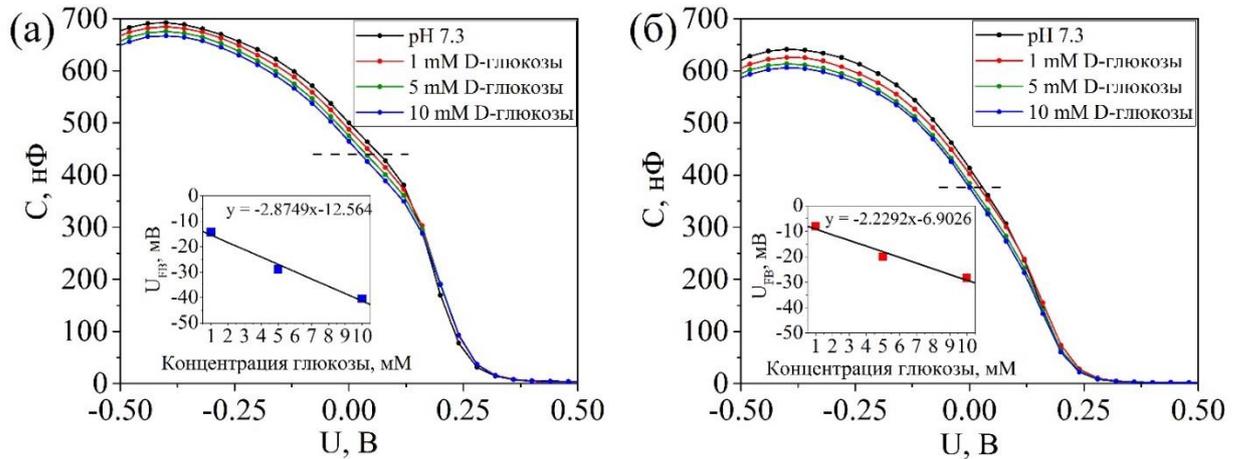


Рисунок 4.7 – Типичные ВФХ ООП-датчиков, измеренные в калий-фосфатном буфере и в растворах глюкозы с различными концентрациями от 1 до 10 мМ. а, б – GOx наносилась на *p*-Si в темноте и при освещении, соответственно. На вставках показаны калибровочные кривые

Из рисунков 4.7 и 4.8 видно, что для ООП-сенсора, где молекулы GOx осаждались в темноте, чувствительность к глюкозе составляет 2,87 мВ/мМ для *p*-Si и 1,9 мВ/мМ для *n*-Si, а в случае фотостимулированной адсорбции GOx – 2,23 мВ/мМ и 5,8 мВ/мМ, соответственно. Эти данные хорошо согласуются с ранее полученными результатами по фотостимулированному нанесению молекул GOx. Объяснение основано на модели перезарядки поверхностных электронных состояний при освещении Si и увеличении количества адсорбированных ионизованных молекул из раствора на полупроводниковой подложке благодаря усилению электростатического притяжения и формированию наведенных диполей, объединяющих заряд полиэлектролита и противоположный заряд на поверхности подложки. Описание модели было частично представлено в работах [56, 97].

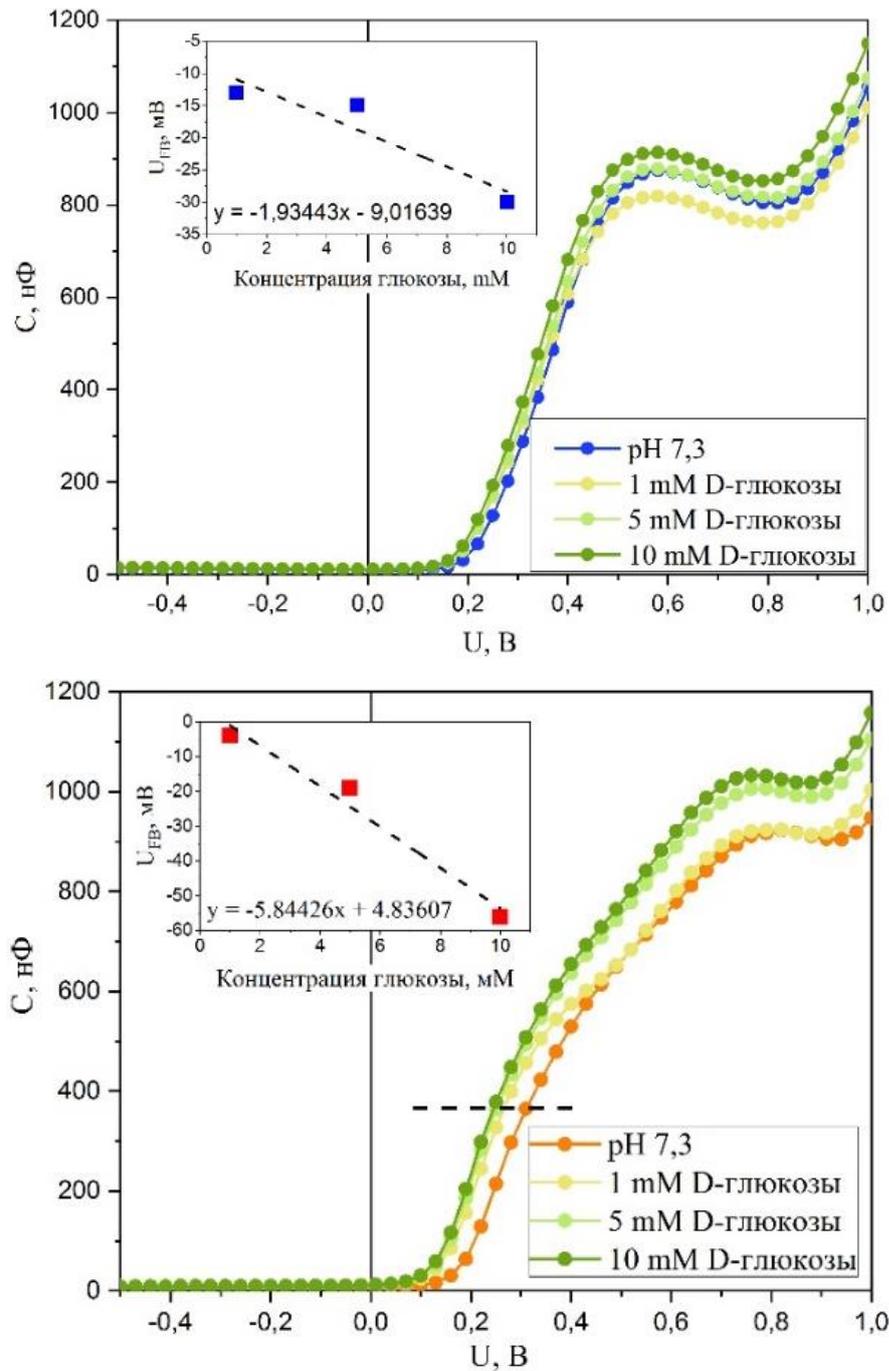


Рисунок 4.8 – Типичные ВФХ ООП-датчиков, измеренные в калий-фосфатном буфере и в растворах глюкозы с различными концентрациями от 1 до 10 мМ. Слой GOx наносился на *n*-Si в темноте (вверху) и при освещении (внизу). На вставках показаны калибровочные кривые

Таким образом, изменение чувствительности ООП-сенсора в случае фотостимуляции структуры Si/SiO₂ при осаждении GOx происходит за счет изменения плотности адсорбированного фермента [97].

Таким образом, было показано, что освещение подложек $p\text{-Si/SiO}_2/\text{ПЭИ}$ светом из области поглощения кремния при адсорбции молекул GOx из водного раствора снижает чувствительность к глюкозе по сравнению с адсорбцией GOx в темноте. Однако фотостимулированная адсорбция молекул GOx на структуру $n\text{-Si/SiO}_2/\text{ПЭИ}$ приводит к трехкратному увеличению чувствительности по сравнению с осаждением GOx в темноте. Эти исследования полезны при изготовлении емкостного биосенсора на полевом эффекте, так как рост плотности молекул фермента на поверхности полупроводникового преобразователя увеличивает чувствительность сенсора.

4.4 Выводы по четвертому разделу

Результаты, представленные в четвертом разделе, были опубликованы в работах [161-163] и частично запатентованы [102]. Основные выводы и результаты работ по исследованию сенсорных характеристик гибридных структур на основе Si и ферментного органического покрытия приведены ниже.

1. Получено, что освещение структуры Si/SiO_2 при нанесении на неё молекул ПЭИ приводит к большему результирующему сдвигу потенциала плоских зон, чем в случае осаждения ПЭИ в темноте. Причем направление этого сдвига не зависит от типа проводимости кремниевых подложек, а абсолютное изменение значения потенциала плоских зон при нанесении ПЭИ на освещаемую подложку Si больше для структуры на основе $p\text{-Si}$. Показано, что увеличение сдвига потенциала плоских зон связано с увеличением количества осаждённых молекул ПЭИ за счет фотостимуляции кремниевой подложки. Этот вывод объясняется наличием лимитирующей стадии туннелирования электронов в слой SiO_2 при иммобилизации на него нанометрового слоя ПЭИ.

2. Осаждение полианионных молекул GOx на поверхность структуры $\text{Si/SiO}_2/\text{ПЭИ}$ приводит к сдвигу ВФХ вдоль оси напряжений в сторону положительных значений. Причем для $p\text{-Si/SiO}_2/\text{ПЭИ}$ осаждение GOx на

освещаемую подложку уменьшает сдвиг потенциала плоских зон на 21% по сравнению с осаждением GOx в темноте. В то время как для *n*-Si/SiO₂/ПЭИ смещение потенциала плоских зон увеличивается при освещении подложки на 124%. Это связано с уменьшением (для *p*-Si) или увеличением (для *n*-Si) числа иммобилизованных молекул GOx. Вывод подтверждается данными АСМ.

3. Поверхностная плотность молекул GOx на полупроводниковом преобразователе влияет на чувствительность ООП-датчика к глюкозе. В случае использования подложки *p*-Si, фотостимулированное осаждение молекул GOx приводит к уменьшению плотности иммобилизованных молекул GOx и, следовательно, к меньшей чувствительности, чем при нанесении слоя GOx в темноте. Для подложек *n*-Si наоборот, освещение подложки *n*-Si в процессе нанесения молекул GOx приводит к увеличению их концентрации на поверхности полупроводника, и, следовательно, к большей чувствительности, чем при «темновом» нанесении молекул GOx.

В результате можно сформулировать **5-е положение, выносимое на защиту:**

- Освещение Si *n*-типа на этапах создания полимерного (буферного) и ферментного (биочувствительного) слоев на его поверхности приводит к повышению чувствительности к глюкозе биосенсорной структуры типа Si/SiO₂/ПЭИ/GOx примерно в 3 раза, что обусловлено соответствующим повышением плотности иммобилизованных молекул фермента за счет увеличения сил электростатического притяжения GOx к подложке при освещении и стабилизации генерированного освещением заряда на поверхностных электронных состояниях границ раздела Si/SiO₂ и SiO₂/ПЭИ после выключения освещения за счет увеличения пассивирующего эффекта молекул ПЭИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертационной работы следующие:

1. Установлено, что на вольт-амперные характеристики структур Si/SiO₂ оказывает существенное влияние не только нанесение нанометрового покрытия ПЭИ, но и то, в каких условиях наносилось это покрытие – в темноте или при освещении. Причем параметры гибридной структуры в целом и свойства нанометрового покрытия ПЭИ зависят от длины волны и интенсивности облучения. Наилучшие результаты получены при воздействии на кремний светом с длиной волны 532 нм – шероховатость нанометрового покрытия ПЭИ уменьшилась в 2 раза (с 0,27 нм в темноте до 0,13 нм при освещении). Полученные результаты показывают, что для создания более однородного по толщине покрытия слой ПЭИ должен осаждаться при облучении Si светом с длинами волн, поглощаемыми в полупроводнике на глубине, примерно равной ширине ОПЗ.

2. Показано, что слой ПЭИ, нанесенный в темноте, является диэлектриком с большими токами утечки ввиду неоднородного распределения молекул ПЭИ на поверхности полупроводника. Поэтому при толщинах такого слоя до нескольких нм, он не приводит к повышению сопротивления структуры за счет собственного сопротивления, а изменения ВАХ (и для подложек на основе *n*-Si, и для *p*-Si) при нанесении ПЭИ в темноте связаны с положительным зарядом ионизованных молекул ПЭИ. Изменения ВАХ после фотостимулированного нанесения ПЭИ объясняются уже изменениями характеристик слоя ПЭИ – большей однородностью и плотностью.

3. Обнаружено влияние фотостимуляции кремния на эффективность пассивации структур *p*-Si/SiO₂ и *n*-Si/SiO₂ катионным полиэлектролитом на примере ПЭИ. Анализ полученных значений показывает, что освещение во время нанесения слоя ПЭИ приводит к более значительному уменьшению интегральной плотности заряженных ПЭС: освещение уменьшает плотность электрически активных ПЭС для *p*-Si примерно в 10-20 раз, а для *n*-Si – более чем в 10 раз.

4. Установлено, что освещение кремниевой структуры светом из диапазона поглощения кремния во время осаждения на него ПЭИ из раствора оказывает в случае *n*-Si наибольшее пассивирующее влияние на медленные состояния (ловушки в оксиде и на его поверхности), а в случае *p*-Si – на быстрые ловушки, локализованные на границе Si/SiO₂. Вывод подтвержден расчетом из экспериментальных ВФХ времен релаксации ПЭС после фотовозбуждения полупроводника: для структур на основе низкоомного *p*-Si произошел рост значений времен релаксации медленных состояний в 3,0 – 3,5 раза, а для быстрых ПЭС значение τ увеличилось более чем в 20 раз по сравнению с проведением пассивации слоем ПЭИ в темноте. По сравнению с не пассивированной структурой эти изменения τ составили, соответственно, 7 и 30 раз. Для *n*-Si время релаксации медленных состояний увеличилось по сравнению с темновой адсорбцией почти в 2 раза и в 6,5 раз по сравнению с не пассивированной структурой. Время релаксации, характеризующее быстрые ПЭС, возросло, соответственно, на 60 % и в 2 раза.

5. Показано на примере фермента глюкозооксидаза, что нанесение на поверхность структуры Si/SiO₂/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 (захват дырок на ПЭС) и их вклад в конечный результат: число адсорбированных на *n*-Si молекул GOx увеличилось почти в 7 раз по сравнению с темновой адсорбцией и уменьшило адсорбцию GOx на *p*-Si более чем в 3 раза. Показано, что изменение N_{GOx} при осаждении слоя анионных молекул GOx на Si/SiO₂ с покрытием из катионного полиэлектролита на поверхности связано в основном с процессами нейтрализации и перезарядки ПЭС на границах раздела структуры Si/SiO₂/ПЭИ, которые активируются освещением.

6. Обнаружено, что нанесение на поверхность кремниевой пластины слоя аморфного кремния толщиной 100 нм изменяет эффективность

фотостимулированного нанесения GOx и влияет на время релаксации фотопроводимости. Для структур *n*-Si/*a*-Si/ПЭИ фотостимуляция увеличивает относительное изменение площади покрытия молекулами GOx по сравнению с темновым на 140 %, а для *p*-Si/*a*-Si/ПЭИ – уменьшает примерно на 74 %. Показано, что только на структуре *n*-Si/*a*-Si возможна реализация метода предварительной (до погружения в раствор) фотостимуляции адсорбции, в результате которой происходит перезарядка поверхностных электронных состояний, сохраняющаяся длительное время, что объясняется наличием изолированных оборванных связей в слое *a*-Si, приводящих к долговременной релаксации фотопроводимости.

7. Установлено, что освещение подложек *p*-Si/SiO₂/ПЭИ при нанесении молекул GOx из водного раствора снижает чувствительность к глюкозе по сравнению с нанесением GOx в темноте. Фотостимулированная адсорбция молекул GOx на структуру *n*-Si/SiO₂/ПЭИ приводит к увеличению чувствительности к глюкозе по сравнению с осаждением GOx в темноте с 1,9 мВ/мМ до 5,8 мВ/мМ. Наши исследования полезны при изготовлении емкостного полевого биосенсора, так как рост плотности молекул фермента на поверхности полупроводникового преобразователя увеличивает чувствительность биосенсора.

8. Построена математическая модель вольт-фарадных характеристик структуры на основе монокристаллического кремния со слоем полиэтиленimina, полученной с применением метода фотостимулированного нанесения и погруженной в электролит. Математическая модель учитывает влияние на ВФХ структуры Si/SiO₂/ПЭИ параметров и характеристик наноразмерного полимерного покрытия, формирующегося в условиях освещения полупроводника, и, соответственно, учитывает:

- генерацию неравновесных носителей заряда в Si,
- туннелирование неравновесных носителей заряда в SiO₂ в электрическом поле иммобилизованных на полупроводник молекул ПЭИ,

- изменение эффективного поверхностного заряда структуры полупроводник/диэлектрик/органическое полиэлектролитное покрытие в результате суммарного действия генерации неравновесных носителей заряда и их туннелирования в слой SiO_2 ,

- различные конформации адсорбирующихся полиэлектролитных молекул, вызванные изменяющейся в процессе освещения величиной поверхностной плотности заряда подложки.

9. Показано, что туннелирование неравновесных электронов в слой SiO_2 в поле катионного полиэлектролита дает изменение плотности заряженных состояний $\Delta\sigma_{\text{ox}}$ для $p\text{-Si}$, сравнимое с действием освещения на полупроводниковую структуру в отсутствие полиэлектролитного покрытия, а для $n\text{-Si}$ $\Delta\sigma_{\text{ox}}$ превышает $\Delta\sigma_{\text{ill}}$ более чем в 20 раз. Поскольку процесс туннелирования электронов в поле катионного полиэлектролита является специфичным для фотостимулированного осаждения полиэлектролита на полупроводниковую подложку, то существенное различие значений для соотношения $\Delta\sigma_{\text{ox}}/\Delta\sigma_{\text{ill}}$ в случае $n\text{-Si}$ и $p\text{-Si}$ является одним из факторов, определяющим различную эффективность освещения при изменении характеристик полиэлектролитных покрытий, наносимых на кремний различных типов проводимости.

10. Теоретически показано, что уменьшение толщины полиэлектролитного покрытия в условиях фотостимулированного нанесения на полупроводник объясняется изменением конформации полиэлектролитных молекул под действием электрического поля поверхностных состояний структуры Si/SiO_2 , изменения которого вызваны, в свою очередь, освещением.

11. Рассчитаны и теоретически обоснованы ВФХ структуры $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}$, помещенной в электролит и полученной методом фотостимулированной адсорбции, на основе модели ЭОП-системы, объединяющей модель протонирования/депротонирования функциональных групп (гидроксо- и аминогруппы) на поверхности диэлектрика с моделью поверхностного заряда полупроводника.

12. Показано, что изменение параметров буферного слоя ПЭИ, вызванное освещением пластины Si в процессе нанесения молекул ПЭИ, приводит на 35% к большему сдвигу потенциала плоских зон, чем в случае их осаждения в темноте. Эти данные хорошо согласуются с экспериментальными данными, представленными в разделе 4.

13. Получено, что освещение структуры $p\text{-Si/SiO}_2$ во время осаждения молекул ПЭИ на её поверхность приводит к увеличению чувствительности твердотельного сенсора к pH раствора электролита, что является важным фактом, который необходимо учитывать при создании сенсорной структуры на основе полупроводникового преобразователя, молекул фермента и интерфейсного слоя ПЭИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X., Yang D., Yang Z., Guo X., Liu B., Ren X., Liu S. Improved PEDOT:PSS/c-Si hybrid solar cell using inverted structure and effective passivation // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. P. 1-8.
2. Антонова И.В., Соотс Р.А., Селезнев В.А., Принц В.Я. Электрическая пассивация поверхности кремния органическими монослоями 1-октадецена // *Физика и техника полупроводников*. 2007. Т. 41, № 8. С. 1010-1016.
3. Schöning M.J. "Playing around" with Field-Effect Sensors on the Basis of EIS Structures. LAPS and ISFETs // *Sensors*. 2005. Vol. 5. P. 126-138.
4. Poghossian A., Bäcker M., Mayer D., Schöning M.J. Gating capacitive field-effect sensors by the charge of nanoparticle/molecule hybrids // *Nanoscale*. 2014. Vol. 7, No. 3. P. 1023–1031.
5. Abouzar M.H., Poghossian A., Siqueira J.R., Oliveira O.N., Moritz W., Schoning M.J. Capacitive electrolyte–insulator–semiconductor structures functionalised with a polyelectrolyte/enzyme multilayer: New strategy forenhanced field-effect biosensing // *Phys. Status Solidi A*. 2010. Vol. 207, No. 4. P. 884–890.
6. Monošík R., Stred'anský M., Šturdík E. Biosensors - classification, characterization and new trends // *Acta Chimica Slovaca*. 2012. Vol. 5, No. 1. P. 109-120.
7. Alberi K., Scarpulla M.A. Photoassisted physical vapor epitaxial growth of semiconductors: a review of light-induced modifications to growth processes // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2018. Vol. 51. P. 023001.
8. Бару В.Г., Волькенштейн Ф.Ф. Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. М.: Наука. 1978. 288 с.
9. Гранкин В.П. Фотодесорбция и фотоадсорбция атомов водорода на поверхности сульфидов // *Письма в журнал технической физики*. 1994. Т. 20, № 14. С. 27-31.
10. Tao F., Bernasek S.L. *Functionalization of Semiconductor Surfaces*. Hoboken: John Wiley & Sons. 2012. 434 P.

11. Calio A., Cassinese A., Casalino M., Rea I., Barra M., Chiarella F., De Stefano L. Hybrid organic – inorganic porous semiconductor transducer for multi-parameters sensing // *Interface*. 2015. Vol. 12. P. 20141268.
12. Erokhin V., Kumar M., Yavuz O. The new frontiers of organic and composite nanotechnology. Amsterdam: Elsevier. 2008. 504 P.
13. Bai H., Shi G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers // *Sensors*. 2007. Vol. 7, No. 1. P. 267–307.
14. Sun L., Gu C., Wen K., Chao X., Li T., Hun G., Sun J. A gas sensor fabricated with field-effect transistors and Langmuir-Blodgett film of porphyrin // *Thin Solid Films*. 1992. Vol. 210–211 P. 486-488.
15. Михайлов А.И., Глуховской Е.Г. Методика исследования сорбции паров этанола мономолекулярной пленкой Ленгмюра-Блоджетт арахидоновой кислоты // *Журнал физической химии*. 2008. Т. 82, № 7. С. 1387-1391.
16. Fritz J., Cooper E.B., Gaudet S., Sorger P.K., Manalis S.R. Electronic detection of DNA by its intrinsic molecular charge // *PNAS*. 2002. Vol. 99, No. 22. P. 14142–14146.
17. Uslu F., Ingebrandt S., Mayera D., Böcker-Meffert S., Odenthal M., Offenhäusser A. Label-free fully electronic nucleic acid detection system based on a field-effect transistor device // *Biosensors and Bioelectronics*. 2004. Vol. 19. P. 1723–1731.
18. Hiremath R.K., Rabinal M.K., Mulimani B.G., Khazi I.M. Molecularly controlled metal-semiconductor junctions on silicon surface: a dipole effect // *Langmuir*. 2008. Vol. 24. P. 11300–11306.
19. Vilan A., Shanzer A., Cahen D. Molecular control over Au/GaAs diodes // *Nature*. 2000. Vol. 404. P. 166–168.
20. Cherstvy A.G. Detection of DNA hybridization by field-effect DNA-based biosensors: mechanisms of signal generation and open questions // *Biosensors and Bioelectronics*. 2013. Vol. 46. P. 162–170.
21. Morais P.V., Silva A.C.A., Dantas N.O., Schöning M.J., Siqueira Jr. J.R. Hybrid layer-by-layer film of polyelectrolytes-embedded catalytic CoFe_2O_4

nanocrystals as sensing units in capacitive electrolyte-insulator-semiconductor devices // *Phys. Status Solidi A*. 2019. Vol. 2016. P. 1900044.

22. Wu C., Bronder T., Poghossian A., Werner C.F., Schöning M.J. Label-free detection of DNA using light-addressable potentiometric sensor modified with a positively charged polyelectrolyte layer // *Nanoscale*. 2015. No. 7. P. 6143.

23. Kao K.C., Lin T.S., Mou C.Y. Enhanced activity and stability of lysozyme by immobilization in the matching nanochannels of mesoporous silica nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118. P. 6734–6743.

24. Bergveld P. A critical evaluation of direct electrical protein detection methods // *Biosensors & Bioelectronics*. 1991. Vol. 6. P. 55-72.

25. Cai W., Peck J.R., van derWeide D.W., Hamers R.J. Direct electrical detection of hybridization at DNA-modified silicon surfaces // *Biosensors and Bioelectronics*. 2014. Vol. 19. P. 1013-1019.

26. Yang W., Hamers R.J. Fabrication and characterization of a biologically sensitive field-effect transistor using a nanocrystalline diamond thin film // *Applied Physics Letters*. 2004. Vol. 85, No. 16. P. 3626.

27. Kawarada H., Araki Y., Sakai T., Ogawa T., Umezawa H. Electrolyte-resolution-gate fets using diamond surface for biocompatible ion sensors // *Physica Status Solidi A*. 2001. Vol. 185, No. 1. P. 79-83.

28. Kim D.S., Jeong Y.T., Lyu H.K., Park H.J., Kim H.S., Shin J.K., Choi P., Lee J.H., Lim G., Ishida M. Fabrication and characteristics of a field effect transistor-type charge sensor for detecting deoxyribonucleic acid sequence // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 42. P. 4111.

29. Klein D.L., Roth R., Lim A.K.L., Alivisatos A.P. A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystals // *Nature*. 1997. Vol. 389, No. 6652. P. 699-701.

30. Souteyrand E., Martin J.R., Martelet C. Direct detection of biomolecules by electrochemical impedance measurements // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1994. Vol. 20, No. 1. P. 63-69.

31. Bergveld F.P. Thirty tears of ISETOLOGY - What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003. Vol. 88. P. 1-20.
32. Dzyadevych S.V., Soldatkin A.P., El'skaya A.V., Martelet C., Jaffrezic-Renault N. Enzyme biosensors based on ion-selective field-effect transistors // *Analytica Chimica Acta*. 2006. Vol. 568, No. 1-2. P. 248–258.
33. Poghossian A., Schoning M.J. Label-free sensing of biomolecules with field-effect devices for clinical applications // *Electroanalysis*. 2014. Vol. 26. P. 1197-1213.
34. Allen B.L., Kichambare P.D., Star A. Carbon nanotube field-effect-transistor-based biosensors // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 1439–1451.
35. Schoning M.J., Luth H. Novel concepts for silicon-based biosensors // *Physica Status Solidi A*. 2001. Vol. 185, No. 1. P. 65-77.
36. Hafeman D.G., Parce J.W., McConnell H.M. Light-addressable potentiometric sensor for biochemical systems // *Science*. 1988. Vol. 240. P. 1182-1185.
37. Cui Y., Wei Q., Park H., Lieber C.M. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species // *Science*. 2001. Vol. 293. P. 1289-1292.
38. Wu F., Campos I., Zhang D.W., Krause S. Biological imaging using light-addressable potentiometric sensors and scanning photo-induced impedance microscopy // *Proc. R. Soc. A*. 2017. Vol. 473. P. 20170130.
39. Demoz A., Verpoorte E.M.J., Jed Harrison D. An equivalent circuit model of ion-selective membrane/insulator/semiconductor interfaces used for chemical sensors // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995. Vol. 389. P. 71-78.
40. Бессолов В.Н., Лебедев М.В. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников А^{III}В^V. Обзор // *Физика и техника полупроводников*. 1998. Т. 32, № 11. С. 1281-1299.

41. Barbottin G., Vapaille A. Instabilities in silicon devices: Silicon passivation and related instabilities. Amsterdam: North-Holland. 1986. 517 P.
42. Schmidt J., Werner F., Veith B., Zielke D., Steingrube S., Altermatt P.P., Gatz S., Dullweber T., Brendel R. Advances in the surface passivation of silicon solar cells // *Energy Procedia*. 2012. Vol. 15. P. 30-39.
43. Glunz S.W., Feldmann F. SiO₂ surface passivation layers – a key technology for silicon solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018. Vol. 185. P. 260-269.
44. Бессолов В.Н., Коненкова Е.В., Лебедев М.В. Сравнение эффективности пассивации поверхности GaAs из растворов сульфидов натрия и аммония // *Физика твердого тела*. 1997. Т. 39, № 1. С. 63-66.
45. Яфаров Р.К. Формирование встроенного потенциала в кристаллах кремния (100) при СВЧ плазменной микрообработке // *Физика и техника полупроводников*. 2014. Т. 48, № 4. С. 529-534.
46. Weidgans B., Krause C., Klimant I., Wolfbeis O. Fluorescent pH sensors with negligible sensitivity to ionic // *Analyst*. 2004. Vol. 129. P. 645–650.
47. Бедный Б.И. Методы пассивации поверхности арсенида галлия // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: Физика твердого тела*. 2000. № 1. С. 78-95.
48. van Sark W.G.J.H.M., Korte L., Roca F. Physics and technology of amorphous-crystalline heterostructure silicon solar cells. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2012. 579 P.
49. Van de Ven T.G.M. Kinetic aspects of polymer and polyelectrolyte adsorption on surfaces // *Advances in Colloid and Interface Sci*. 1994. Vol. 48. P. 121-140.
50. Meyer W.L., Liu Y., Shi X.W., Yang X., Bentley W.E., Payne G.F. Chitosan-coated wires: conferring electrical properties to chitosan fibers // *Biomacromolecules*. 2009. No. 10. P. 858–864.

51. Zhao N., Shi F., Wang Z., Zhang X. Combining Layer-by-Layer Assembly with electrodeposition of silver aggregates for fabricating superhydrophobic surfaces // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. P. 4713-4716.

52. Cherstvy A.G. Detection of DNA hybridization by field-effect DNA-based biosensors: mechanisms of signal generation and open questions // *Biosensors and Bioelectronics*. 2013. Vol. 46. P. 162–170.

53. Rydzek G., Jierry L., Parat A., Thomann J.S., Voegel J.C., Senger B., Hemmerl J., Ponche A., Frisch B., Schaaf P., Boulmedais F. Electrochemically triggered assembly of films: a one-pot morphogen-driven buildup // *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. Vol. 50, No. 19. P. 4374–4377.

54. Malyar I.V., Gorin D.A., Santer S., Stetsyura S.V. Photocontrolled adsorption of polyelectrolyte molecules on a silicon substrate // *Langmuir*. 2013. Vol. 29, No. 52. P. 16058–16065.

55. Маляр И.В., Santer S., Стецюра С.В. Влияние освещения на параметры полимерного покрытия, осаждаемого из раствора на полупроводниковую подложку // *Письма в журнал технической физики*. 2013. Т. 39, № 14. С. 69-76.

56. Malyar I.V., Gorin D.A., Santer S., Stetsyura S.V. Photo-assisted adsorption of gold nanoparticles onto a silicon substrate // *Appl. Phys. Lett.* 2017. Vol. 110. P. 133104.

57. Malyar I.V., Gorin D.A., Stetsyura S.V., Santer S. Effect of a nanodimensional polyethylenimine layer on current–voltage characteristics of hybrid structures based on single-crystal silicon // *Journal of electronic materials*. 2012. Vol. 41, No. 12. P. 3427-3435.

58. Malyar I.V., Titov E., Lomadze N., Saalfrank P., Santer S. Photoswitching of azobenzene-containing self-assembled monolayers as a tool for control over silicon surface electronic properties // *The Journal of chemical physics*. 2017. Vol. 146, No. 10. P. 104703.

59. Рембеза С.И., Свистова Т.В., Кошелева Н.Н., Овсянников С.В., Аль Тамееми В.М.К. Влияние оптического излучения на адсорбционные процессы

взаимодействия газов-восстановителей с пленкой SnO₂ // Письма в журнал технической физики. 2015. Т. 41, № 23. С. 32-39.

60. Decher G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites // Science. 1997. Vol. 277. P. 1232–1237.

61. Dobrynin A.V., Rubinstein M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces // Prog. Polym. Sci. 2005. Vol. 30. P. 1049–1118.

62. Dobrynin A.V., Deshkovski A., Rubinstein M. Adsorption of polyelectrolytes at oppositely charged surfaces // Macromolecules. 2001. Vol. 34. P. 3421–3436.

63. Dobrynin A.V., Deshkovski A., Rubinstein M. Adsorption of polyelectrolytes at an oppositely charged surface // Physical Review Letters. 2000. Vol. 84, No. 14. P. 3101-3104.

64. Poghossian A., Weil M., Cherstvy A.G., Schoning M.J. Electrical monitoring of polyelectrolyte multilayer formation by means of capacitive field-effect devices // Anal Bioanal Chem. 2013. Vol. 405. P. 6425–6436.

65. Карбаинов Ю.А. Электрохимическая активация водных сред в новых энергосберегающих технологиях // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 10. С. 51-54.

66. Conger C.P., Suzer S. Response of polyelectrolyte layers to the SiO₂ substrate charging as probed by XPS // Langmuir. 2009. Vol. 25. P. 1757-1760.

67. Casagrande T., Lawson G., Li H., Wei J., Adronov A., Zhitomirsky I. Electrodeposition of composite materials containing functionalized carbon nanotubes // Materials Chemistry and Physics. 2008. No. 111. P. 42-49.

68. Ko Y.H., Kim Y.H., Park J., Nam K.T., Park J.H., Yoo P.J. Electric-field-assisted layer-by-layer assembly of weakly charged polyelectrolyte multilayer // Macromolecules. 2011. Vol. 44. P. 2866 - 2872.

69. Cherstvy A.G. Critical polyelectrolyte adsorption under confinement: planar slit, cylindrical pore, and spherical cavity // Biopolymers. 2012. Vol. 97, No. 5. P. 311-317.

70. Napolskii K.S., Sapoletova N.A., Gorozhankin D.F., Eliseev A.A., Chernyshov D.Y., Byelov D.V., Grigoryeva N.A., Mistonov A.A., Bouwman W.G., Kvashnina K.O., et al. Fabrication of artificial opals by electric-field-assisted vertical deposition // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, No. 4. P. 2346–2351.

71. Саполетова Н.А., Мартынова Н.А., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Колесник И.В., Петухов Д.И., Кушнир С.Е., Васильева А.В., Григорьев С.В. и др. Самосборка коллоидных частиц в присутствии электрического поля // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53, № 6. P. 1064-1068.

72. Poghossian A., Ingebrandt S., Abouzar M.H., Schoning M.J. Label-free detection of charged macromolecules by using a field-effect-based sensor platform: Experiments and possible mechanisms of signal generation // *Applied Physics A – Materials Science & Processing*. 2007. Vol. 87. P. 517–524.

73. Schöning M.J., Abouzar M.H., Poghossian A. pH and ion sensitivity of a field-effect EIS (electrolyte-insulator-semiconductor) sensor covered with polyelectrolyte multilayers // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009. Vol. 13, No. 1. P. 115-122.

74. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников. Барнаул: Издательство Алтайского университета. 2012. 162 с.

75. Калинина Л.Н., Литвинов А.В., Михайлов А.А., Николаев И.Н. МДП-сенсоры для измерений концентраций H_2N в воздухе в диапазоне 0.005-10 ppm // *Датчики и системы*. 2009. № 6. С. 16-19.

76. Gu H., Wang Z., Hu Y. Hydrogen gas sensors based on semiconductor oxide nanostructures // *Sensors*. 2012. Vol. 12. P. 5517-5550.

77. Kao C.H., Chen H., Lee M.L., Liu C.C., Ueng H.Y., Chu Y.C., Chen Y.J., Chang K.M. Multianalyte biosensor based on pH-sensitive ZnO electrolyte-insulator-semiconductor structures // *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 115, No. 18. P. 184701.

78. Brattain W.H., Bardeen J. Surface properties of Germanium // *Bell System Technical Journal*. 1953. Vol. 32, No. 1. P. 1-41.

79. Garrett C.G.B., Brattain W.H. Physical theory of semiconductor surface // *Physical Review*. 1955. Vol. 99, No. 2. P. 376-387.

80. Moss T.S. Photovoltaic and photoconductive theory applied to InSb // *Journal of Electronics and Control*. 1955. Vol. 1, No. 2. P. 126-133.

81. Meissner D., Sinn C., Rimmasch J., Memming R., Kastening B. Pinning and unpinning of band positions at the semiconductor/electrolyte interface // *Advances In Solar Energy Technology*. 1988. P. 2999-3002.

82. Карагеоргиев П.П., Карагеоргиева В.В., Лучинин В.В., Казак-Казакевич А.З. Переходные слои в пленках Ленгмюра-Блоджетт // *Кристаллография*. 1998. Т. 43, № 6. С. 1027-1036.

83. Чернова-Хараева И.А. Атомно-силовая микроскопия наноструктурированных гибридных пленок Ленгмюра - Блоджетт стеаратов металлов и сетчатых полимеров : автореферат дис. ... кандидата химических наук. Москва, 2005. – 26 с.

84. Букреева Т.В. Монослои и пленки Ленгмюра - Блоджетт солей стеариновой кислоты и металлов - компонентов высокотемпературного сверхпроводника : автореферат дис. ... кандидата химических наук. Москва, 2000. – 28 с.

85. Kumar A.S., Ye T., Takami T., Yu B.C., Flatt A.K., Tour J.M., Weiss P.S. Reversible photo-switching of single azobenzene molecules in controlled nanoscale environments // *Nano Letters*. 2008. Vol. 8, No. 6. P. 1644-1648.

86. Crivillers N., Liscio A., Di Stasio F., Van Dyck C., Osella S., Cornil D., Mian S., Lazzerini G.M., Fenwick O., Orgiu E., et al. Photoinduced work function changes by isomerization of a densely packed azobenzene-based SAM on Au: a joint experimental and theoretical study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. Vol. 13. P. 14302–14310.

87. Konig T., Santer S. Visualization of surface plasmon interference by imprinting intensity patterns on a photosensitive polymer // *Nanotechnology*. 2012. Vol. 23, No. 48. P. 485304 (7).

88. Konig T., Yadavalli N.S., Santer S. Near-field induced reversible structuring of photosensitive polymer films: gold versus silver nano-antennas // *Plasmonics*. 2012. Vol. 7, No. 3. P. 535-542.
89. Foussekis M., Baski A.A., Reshchikov M.A. Photoadsorption and photodesorption for GaN // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. P. 162116 (3).
90. Qazi M., Liu J., Chandrashekar M.V.S., Koley G. Surface electronic property of SiC correlated with NO₂ adsorption // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 106. P. 094901 (8).
91. Comini E., Cristalli A., Faglia G., Sberveglieri G. Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2000. Vol. 65. P. 260–263.
92. Монастырский Л.С., Соколовский Б.С., Павлык М.Р., Аксиментьева Е.И. Нестационарная фотопроводимость пористого кремния // *Прикладная физика*. 2013. № 5. С. 19-22.
93. Voitovych S.A., Grygorchak I.I., Aksimentyeva O.I. Lateral semiconductive and polymer conductive nanolayered structures: preparation. properties. and application // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2008. Vol. 497. P. 55-64.
94. Ковальчук Е.П., Паздерский Ю.А., Аксиментьева Е.И., Панкевич Т.В., Крупак И.Н., Янчук А.Н. Способ электрохимического осаждения полиацетилена. Изобретение 1733437. Дата 15.05.1992.
95. Kern W. The evolution of silicon wafer cleaning technology // *Journal of The Electrochemical Society*. 1990. Vol. 137, No. 6. 1990. P. 1887-1892.
96. Cloarec J.P., Chevalier C., Genest J., Beauvais J., Chamas H., Chevolut Y., Baron T., Souifi A. pH driven addressing of silicon nanowires onto Si₃N₄/SiO₂ micro-patterned surfaces // *Nanotechnology*. 2016. Vol. 27. P. 295602.
97. Стецюра С.В., Козловский А.В. Влияние фотоэлектронных процессов в полупроводниковой подложке на адсорбцию поликатионных и полианионных молекул // *Письма в журнал технической физики*. 2017. Т. 43, № 6. С. 15-22.

98. Стецюра С.В., Козловский А.В., Маляр И.В. Электрическая пассивация поверхности кремния полиэлектролитным покрытием // Письма в журнал технической физики. 2015. Т. 41, № 4. С. 24-32.

99. Стецюра С.В., Козловский А.В., Маляр И.В. Влияние типа проводимости кремниевой подложки на эффективность метода фотостимулированной адсорбции полиэлектролитов // Письма в журнал технической физики. 2017. Т. 43, № 8. С. 26-33.

100. Стецюра С.В., Буланов М.С., Козловский А.В., Маляр И.В. Электростатический потенциал как фактор контролируемого синтеза гибридных структур // Нано- и микросистемная техника. 2017. № 2. С. 85-92.

101. Патент на изобретение RU 2562991 С2, МПК H01L21/312 Стецюра С.В., Козловский А.В., Маляр И.В. Способ электрической пассивации поверхности монокристаллического кремния // Пат. RU 2562991, МПК H01L21/312, заявка 2014105510/05, опублик. 10.09.2015. Бюл. № 25. - 18 с.: ил.: Приор. от 31.01.2014.

102. Патент на изобретение RU 2644979 С2, МПК H01L51/00 Стецюра С.В., Козловский А.В. Способ изготовления биосенсорной структуры // Пат. RU 2644979, МПК H01L51/00, заявка 2016126165, опублик. 15.02.2018. Бюл. № 5. - 17 с.: ил.: Приор. от 30.06.2016.

103. Жук Д.С., Гембицкий П.А., Каргин В.А. Успехи химии полиэтиленimina // Успехи химии. 1965. Т. 34, № 7. С. 1249-1271.

104. Sze S.M. Physics of semiconductor devices. 2nd ed. N.Y.: Wiley. 1981. 880 P.

105. Данилин Б.С. Вакуумное нанесение тонких пленок. М.: Энергия. 1967. 312 с.

106. Sah C., Noyce R.N., Shockley W. Carrier generation and recombination in p-n junctions and p-n junction characteristics // Proceedings of the IRE. 1957. Vol. 45, No. 9. P. 1228 - 1243.

107. Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Звероловлев В.М., Зиновьев К.В., Суханов В.Н., Суханов Н.М., Грибов Б.Г. Применение тонких пленок из

наночастиц кремния для увеличения эффективности солнечных элементов // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48, № 3. С. 375-383.

108. Пека Г.П. Физические явления на поверхности полупроводников. Киев: Вища школа. 1984. 214 с.

109. Королевич Л.Н., Борисов А.В., Прокопенко А.С., Миняйло А.Н. CV-исследования электрофизических параметров тонких пленок CeO_2 в МДП-структуре Al- CeO_2 -n-Si-Al // Электроника и связь. 2008. № 42. С. 35-37.

110. Yang K.J., Hu C. MOS capacitance measurements for high-leakage thin dielectrics // IEEE Transactions on Electron Devices. 1999. Vol. 46, No. 7. P. 1500-1501.

111. Стецюра С.В., Харитоновна П.Г. Исследование гетерофазных поликристаллических пленок на основе сульфида кадмия с добавлением сульфида свинца // Нано- и микросистемная техника. 2018. № 5. С. 277-286.

112. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз. 1963. 464 с.

113. Bonnet J., Soonckindt L., Lassabatere L. The Kelvin probe method for work function topographies: technical problems and solutions // Vacuum. 1984. Vol. 34, No. 7. P. 693-698.

114. Aué J., de Hosson J.T. Influence of atomic force microscope tip-sample interaction on the study of scaling behavior // Applied Physics Letters. 1997. Vol. 71, No. 10. P. 1347-1349.

115. Makky A., Viel P., Chen S.W., Berthelot T., Pellequer J., Polesel-Maris J. Piezoelectric tuning fork probe for atomic force microscopy imaging and specific recognition force spectroscopy of an enzyme and its ligand // J. Mol. Recognit. 2013. Vol. 26. P. 521-531.

116. Lee G., Shin Y.H., Son J.Y. Formation of self-assembled polyelectrolyte multilayer nanodots by scanning probe microscopy // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 1634-1635.

117. Jayant K., Auluck K., Funke M., Anwar S., Phelps J.B., Gordon P.H., Rajwade S.R., Kan E.C. Programmable ion-sensitive transistor interfaces. I. Electrochemical gating // Phys. Rev. E. 2013. Vol. 88. P. 012801.

118. Давыдов С.Ю., Трошин С.В. Адсорбция на аморфных полупроводниках: модифицированная // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, № 7. С. 1206-1210.

119. Чопра К. Д.С. Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир. 1986. 435 с.

120. Janotta A., Janssen R., Schmidt M., Graf T., Stutzmann M., Gorgens L., Bergmaier A., Dollinger G., Hammerl C., Schreiber S., Stritzker B. Doping and its efficiency in a-SiO_x:H // Physical Review B. 2004. Vol. 69. P. 115206.

121. Голикова О.А. Квазиаморфные полупроводники // Успехи физических наук. 1989. Т. 158. С. 581-604.

122. Мотт Н. Д.Э. Электронные процессы в некристаллических материалах. Том 1. М.: Мир. 1982. 368 с.

123. Бонч-Бруевич В.Л. Вопросы электронной теории неупорядоченных полупроводников // Успехи физических наук. 1983. Т. 140. С. 583-637.

124. Бонч-Бруевич В.Л., Звягин И.П., Кейнер Р., Миронов А.Г., Эндерлейн Р., Эссер Б. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М.: Наука. 1982. 385 с.

125. Роках А.Г. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и диэлектриках. Учебное пособие для студентов физического ф-та. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 1984. 159 с.

126. Степина Н.П. Перенос заряда по локализованным состояниям в наноструктурах на основе кремния : автореферат диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по спец.: 01.04.10 — физика полупроводников. Новосибирск, 2017. – 34 с.

127. Карпушин А.А., Сорокин А.Н., Гриценко В.А. Кремний-кремниевая Si-Si-связь как глубокая ловушка для электронов и дырок в нитриде кремния // ЖТЭФ. 2016. Т. 103, № 3. С. 189-193.

128. Gritsenko V.A., Perevalov T.V., Orlov O.M., Krasnikov G.Y. // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 109, No. 6. P. 062904.

129. Звягин И.П. Рекомбинация через комплексы оборванных связей в аморфном кремнии // *Физика и техника полупроводников.* 1993. Т. 27, № 11. С. 1857-1862.

130. Звягин И.П., Курова И.А., Ормонт Н.Н. О природе фотоиндуцированных дефектов в аморфном гидрированном кремнии // *Физика и техника полупроводников.* 1993. Т. 27, № 10. С. 1707-1712.

131. Стецюра С.В., Козловский А.В., Митин Д.М., Сердобинцев А.А. Влияние слоя аморфного кремния на адсорбционные свойства полупроводниковой структуры в условиях фотостимуляции // *Письма в журнал технической физики.* 2019. Т. 45, № 2. С. 14-17.

132. Симаков В.В., Синёв И.В., Смирнов А.В., Осыко И.Д., Гребенников А.И. Влияние паров воды и освещения на проводимость тонких пленок диоксида олова при комнатной температуре // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* 2017. № 9. С. 449-454.

133. Ding J., McAvoy T.J., Cavicchi R.I., Semancik S. Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2001. Vol. 77, No. 3. P. 597-613.

134. Sousa M.A.M., Siqueira J.R., Vercik A., Schöning M.J., Oliveira O.N. Determining the optimized layer-by-layer film architecture with dendrimer/carbon nanotubes for field-effect sensors // *IEEE Sensors Journal.* 2017. Vol. 17, No. 6. P. 1735-1740.

135. Schroder D.K. *Semiconductor Material and Device Characterization.* 3rd ed. New York: Wiley. 2006. 790 P.

136. Красников Г.Я., Зайцев Н.А. Система кремний-диоксид кремния субмикронных СБИС. М.: Техносфера. 2003. 384 с.

137. Hamasaki M. Generation kinetics of oxide charge and surface states during oxidation of silicon // *Solid-State Electronics.* 1982. Vol. 25, No. 3. P. 205-211.

138. Raider S.I., Berman A. On the Nature of Fixed Oxide Charge // *Journal of The Electrochemical Society*. 1978. Vol. 125, No. 4. P. 629-633.
139. Шалимова К.В. Физика полупроводников. 4-е-е изд. СПб: Издательство "Лань". 2010. 400 с.
140. Пека Г.П. Физика поверхности полупроводников. Киев: Изд-во Киевского университета. 1997. 190 с.
141. Ржанов А.В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Издательство "Наука". 2001. 480 с.
142. Johnson E.O. Large-signal surface photovoltage studies with germanium // *Phys. Rev.* 1958. Vol. 111. P. 153-156.
143. Schroder D.K. Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications // *Meas. Sci. Technol.* 2001. Vol. 12. P. 16–31.
144. Green M.A., Keevers M.J. Short communication: optical properties of intrinsic silicon at 300 K // *Prog. Photovoltaics*. 1995. Vol. 3. P. 189–192.
145. Green M.A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 k including temperature coefficients // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2008. Vol. 92. P. 1305–1310.
146. Bogatyrenko V. A Technique for Characterizing Surface Recombination in Silicon Wafers Based on Thermal-Emission Measurements // *Semiconductors*. 2010. Vol. 44. P. 392–395.
147. Маляр И.В., Стецюра С.В. Влияние освещения на конформацию полиэлектролитных молекул при адсорбции на полупроводниковую подложку // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия "Физика"*. 2014. Т. 14, № 2. С. 49-52.
148. Mizsei J. Ultra-thin Insulator Covered Silicon: Potential Barriers and Tunnel currents // *Solid-State Electron*. 2002. Vol. 46. P. 235–241.
149. Ziebarth J.D., Wang Y. Understanding the Protonation Behavior of Linear Polyethylenimine in Solutions through Monte Carlo Simulations // *Biomacromolecules*. 2010. Vol. 11. P. 29-38.

150. Sun C., Tang T., Uluda H., Cuervo J.E. Molecular Dynamics Simulations of DNA/PEI Complexes: Effect of PEI Branching and Protonation State // *Biophys. J.* 2011. Vol. 100. P. 2754–2763.

151. Dugas V., Chevalier Y. Surface hydroxylation and silane grafting on fumed and thermal silica // *Journal of Colloid and Interface Science.* Vol. 264. 2003. P. 354-361.

152. Lyklema J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science.* Vol 2. London: Academic Press. 1995. 59 p.

153. Козловский А.В., Стецюра С.В. Вольт-фарадные характеристики биосенсорной структуры, полученной в условиях фотоассистирования: эксперимент и моделирование // *Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами: Сборник статей шестой Всероссийской научной школы-семинара.* Саратов. 2019. С. 60-63.

154. Vlasov Y.G., Tarantov Y.A., Bobrov P.V. Analytical characteristics and sensitivity mechanisms of electrolyte-insulator-semiconductor system-based chemical sensors - a critical review // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. Vol. 376. P. 788-796.

155. Дзядевич С.В. Биосенсоры на основе ионоселективных полевых транзисторов: теория. технология. практика // *Біополімери і клітина.* 2004. Т. 20, № 1-2. С. 7-16.

156. Beyer M., Menzel C., Quack R., Scheper T., Schügerl K., Treichel . Voigt H., Ullrich M., Ferretti R. Development and application of a new enzyme sensor type based on the EIS-capacitance structure for bioprocess control // *Biosensors and Bioelectronics.* 1994. Vol. 9, No. 1. P. 17-21.

157. Sawada K., Mimura S., Tomita K., Nakanishi T. Novel CCD-Based pH Imaging Sensor // *IEEE Transactions on Electron Devices.* 1999. Vol. 46, No. 9. P. 1846-1849.

158. Zhang X.G. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide.* New York: Springer US. 2001. 510 P.

159. Faber E.J., Sparreboom W., Groeneveld W., de Smet L.C., Bomer J., Olthuis W., Zuilhof H., Sudhölter E.J., Bergveld P., van den Berg A. pH sensitivity of Si-C linked organic monolayers on crystalline silicon surfaces // *ChemPhysChem*. 2007. Vol. 8. P. 101 – 112.

160. Chemla M., Dufrêche J.F., Darolles I., Rouelle F., Devilliers D., Petitdidier S., Lévy D. Bias voltage dependent electrochemical impedance spectroscopy of p- and n-type silicon substrates // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 51, No. 4. P. 665-676.

161. Kozłowski A.V., Stetsyura S.V., Malyar I.V. The influence of photo-stimulated adsorption of polyelectrolyte molecules on electro-physical characteristics of structures based on single crystal silicon substrates // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1124. P. 081006 (5 p.).

162. Козловский А.В., Стецюра С.В. Анализ вольт-фарадных характеристик структур «электролит-диэлектрик-полупроводник», полученных при фотостимулированной адсорбции поликатионных и полианионных молекул // *Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы X Международной научно-технической конференции. Нальчик*. 2018. С. 143-147.

163. Козловский А.В., Стецюра С.В. Влияние фотостимулированной адсорбции полиэлектролитных молекул на электрофизические характеристики структуры на основе монокристаллического кремния // «Наноэлектроника. нанофотоника и нелинейная физика»: сборник трудов XIII Всерос. конф. молодых ученых. Саратов. 2018. С. 106-107.

164. Давыдова М.Е., Курова В.С., Сухачева М.В., Куpletская М.Б., Рябов А.Д., Нетрусов А.И. Стабильность и каталитические свойства глюкозооксидазы из *Penicillium funiculosum* G-15 // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2002. Т. 43, № 6. С. 366-370.

165. Poghossian A., Abouzar M.H., Amberger F., Mayer D., Han Y., Ingebrandt S., Offenhausser A., Schoning M.J. Field-effect sensors with charged

macromolecules: Characterisation by // *Biosensors and Bioelectronics*. 2007. Vol. 22. P. 2100–2107.

166. Garyfallou G.Z., de Smet L.C.P.M., Sudhölter E.J.R. The effect of the Type of doping on the electrical characteristics of electrolyte–oxide–silicon sensors: pH sensing and polyelectrolyte adsorption // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012. Vol. 168. P. 207-213.