



Список литературы

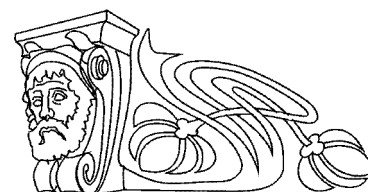
1. *Ибрагимов И. М., Ковшов А. Н., Назаров Ю. Ф.* Основы компьютерного моделирования наносистем. СПб.: Лань, 2010. 384 с.
2. The Gaussian Website (The Official Gaussian Website). Gaussian, Inc. develops, licenses, and supports the Gaussian and GaussView computational chemistry software; сайт. URL: <http://www.gaussian.com> (дата обращения: 15.02.2014).
3. Quantum Wise (Simulation software for nanoscience). URL: <http://quantumwise.com> (дата обращения: 15.02.2014).
4. *Thompson W. H., Yamani Z., AbuHassan L., Gurdal O., Nayfeh M.* The effect of ultrathin oxides on luminescent silicon nanocrystallites // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 73. P. 841.
5. *Belomoin G., Therrien J., Nayfeh M.* Oxide and hydrogen capped ultrasmall blue luminescent Si nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77. P. 779.
6. *Nayfeh M. H., Barry N., Therrien J., Akcakir O., Gratton E., Belomoin G.* Stimulated blue emission in reconstituted films of ultrasmall silicon nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 78. P. 1131.

УДК 620.3

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА КОНФОРМАЦИЮ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ АДСОРБЦИИ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВУЮ ПОДЛОЖКУ

И. В. Маляр, С. В. Стецюра

Саратовский государственный университет
E-mail: imalyar@yandex.ru



Предложена аналитическая модель, объясняющая влияние освещения полупроводниковой подложки во время адсорбции на неё полиэлектролита, на результирующую толщину осажденного органического покрытия. Учет изменений концентрации неравновесных носителей заряда и плотности заряженных поверхностных состояний полупроводника при освещении позволил объяснить изменение толщины адсорбируемого слоя изменением конформации молекул полиэлектролита при их электростатическом взаимодействии с фоточувствительной подложкой. Использование в расчетах экспериментально полученных результатов изменения поверхностного потенциала при освещении позволило получить аналитические зависимости, имеющие хорошее качественное и количественное соответствие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: адсорбция, высокомолекулярный полиэлектролит, полупроводниковая подложка, освещение, конформация молекул, электростатическое взаимодействие.

The Effect of Illumination on Conformation of Polyelectrolyte Molecules During Adsorption onto Semiconductor Substrate

I. V. Malyar, S. V. Stetsyura

The analytical model describing the influence of illumination of semiconductor substrate during polyelectrolyte adsorption onto it, which results in different deposited organic layer thickness, was suggested. The both changes of non-equilibrium charge carriers concentrations and surface charge density under illumination of semiconductor were considered, which allows one to explain changing of adsorbed layer thickness due to molecule conformation changes because of their electrostatic interaction with photosensitive substrate. Based

on experimental results of surface potential changes under illumination the analytical dependences in good quantitative and qualitative agreement with empirical data were obtained.

Key words: adsorption, macromolecular polyelectrolyte, semiconductor substrate, illumination, molecules conformation, electrostatic interaction.

Полиионная сборка является современным методом создания нанометровых органических и неорганических покрытий [1, 2], которые используются в светообразующих и электронных приборах, а также сенсорах [3], в том числе биологических объектов, в частности, ДНК [4].

В работах [2, 5] было показано влияние рН, ионной силы раствора, концентрации и др. на адсорбцию полиэлектролитных молекул из раствора на различные подложки. При этом изменяется как максимальная толщина покрытия, так и кинетика адсорбции за счет изменения конформации полиэлектролитных молекул в растворе и на подложке. Однако эти способы управления толщиной органического слоя за счет изменения параметров раствора не позволяют получить покрытия с заданной топологией поверхности ввиду отсутствия локальности воздействия, чего можно достичь, управляя свойствами подложек. В частности, посредством освещения полупроводниковых подложек можно изменять потенциал их поверхности за счет изменения



ее заряда в результате генерации электронно-дырочных пар [6]. В работе [7] было показано влияние освещения с длиной волны из области собственного поглощения полупроводниковой подложки на толщину адсорбированного слоя полиэтиленimina (ПЭИ). Ввиду многообразия взаимодействий полиэлектролитов с заряженными поверхностями невозможно объяснить все наблюдаемые эффекты только на основании кулоновского взаимодействия. Например, нельзя корректно рассчитать толщину адсорбированного слоя, не учитывая два важных свойства – связность и гибкость фрагментов молекул полиэлектролитов. Поэтому для объяснения результатов в [7] была использована теоретическая модель, предложенная авторами [8], учитывающая влияние этих факторов на зависимость толщины адсорбированного слоя ПЭИ от плотности заряженных поверхностных состояний (ПЗПС) σ .

Целью данной работы является подтверждение доминирующего влияния механизма изменения конформации молекул при их электростатическом взаимодействии с фоточувствительной подложкой на толщину адсорбированного слоя. Цель достигается путем сопоставления экспериментальных результатов работы [7], расчетов, основанных на модельных представлениях в [8], и оценках изменения зарядового состояния поверхности полупроводника, основанных на классических представлениях о поверхностных

явлениях в полупроводниках при освещении [6].

Расчеты проводились для подложек из n -Si и p -Si с ориентацией (100). Концентрация примеси для n -Si и p -Si составляла примерно 10^{15} см^{-3} . В работе [7] для нанесения покрытия использовался катионный полиэлектролит ПЭИ ($-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}-$) $_x$ с молекулярной массой 25 кДа, для управления осаждением которого было предложено освещать кремниевые подложки во время процесса осаждения лазером с длиной волны 442 нм и интенсивностью излучения 8 мВт/см^2 .

Вычислительный эксперимент можно разбить на 3 шага: расчет концентрации неравновесных носителей заряда (ННЗ), изменение ПЗПС при освещении Si и изменение толщины адсорбируемого полиэлектролита.

Для оценки изменения концентрации НЗ в кремниевых подложках при освещении воспользуемся формулой (1), которая была выведена в [6] на основании решения уравнения непрерывности в предположении, что на полупроводниковую подложку толщиной d , с коэффициентом отражения R , временем жизни τ , коэффициентом диффузии D и диффузионной длиной L неосновных НЗ, скоростями поверхностной рекомбинации на лицевой s_1 и тыльной s_2 границах, падает световой поток с плотностью Φ и длиной волны λ , коэффициент поглощения которого α , при этом каждый квант света рождает одну электронно-дырочную пару:

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

где $K_1 = \frac{s_1 s_2 L}{D} + s_2 \alpha L$, $K_2 = s_1 + \alpha D$, $K_3 = \frac{s_1 s_2 L}{D} - s_1 \alpha L$, $K_4 = s_2 - \alpha D$.

Для монокристаллического кремния согласно [6, 9] при 442 нм $\alpha = 95200 \text{ см}^{-1}$ и $R = 0.49$; $D = 0.9 \text{ см}^2/\text{с}$, $\tau = 2.5 \text{ мс}$. Тогда L составит около 470 мкм. Согласно [10] скорость поверхностной рекомбинации s_1 электронов в Si после травления в CP-4A составляет $2.5 \cdot 10^3 \text{ см/с}$. Так как выполняются соотношения $d \gg W$, $L \gg W$, $\alpha W \ll 1$, $\alpha d \gg 1$, $\alpha L \gg 1$, то в предположении, что $s_2 \rightarrow \infty$, уравнение (1) можно упростить до вида

$$\Delta n(W) = \Delta p(W) = \frac{(1-R)\Phi}{s_1}. \quad (2)$$

Освещение рождает в объеме полупроводника ННЗ электроны и дырки. При адсорбции

катионных молекул на поверхности подложки увеличивается положительный заряд, поэтому к ней направляются электроны, которые для n -Si являются основными НЗ, а для p -Si – неосновными.

Для оценки изменения поверхностного потенциала при освещении φ^{ill} воспользуемся формулой для поверхностного ОПЗ, позволяющей связать изменение потенциала с изменением концентрации НЗ [6]:

$$\Delta n(W) = n_0 \left(e^{\frac{q\varphi^{ill}}{kT}} - 1 \right), \quad (3)$$

где n_0 – равновесная концентрация электронов.



Для n -Si $n_0 = n_d$, т.е. 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) можно записать как

$$\Delta n(W) = n_d \frac{q \cdot \varphi^{ill}}{kT}. \quad (4)$$

Для p -Si $n_0 = \frac{n_i^2}{n_a}$, где $n_i = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ – концентрация собственных НЗ в Si, а n_a – концентрация полностью ионизованных акцепторов. Для большинства реальных случаев, $\Delta n > n_0$, тогда

$$\Delta n(W) = \frac{n_i^2}{n_a} e^{\frac{q \cdot \varphi^{ill}}{kT}}. \quad (5)$$

Для оценки изменения ПЗПС в Si при освещении предположим, что генерируемые светом электроны приводят к изменению ПЗПС на величину σ^{ill} . Это приводит к изменению заряда и размера ОПЗ. Если все примесные атомы в ОПЗ ионизованы, то можно записать

$$\sigma_{n-Si}^{ill} = W_{n-Si} \cdot n_d \text{ или } \sigma_{p-Si}^{ill} = W_{p-Si} \cdot n_a. \quad (6)$$

Решая совместно уравнения (2)–(6), запишем связь между плотностью светового потока Φ и изменением ПЗПС σ^{ill} для Si с разными типами проводимости:

$$\left(\sigma_{n-Si}^{ill}\right)^2 = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 kT (1-R)}{q^2 s_1} \Phi, \quad (7)$$

$$\left(\sigma_{p-Si}^{ill}\right)^2 = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 kT}{q^2} n_a \left(\ln \frac{n_a(1-R)}{n_i^2 s_1} + \ln \Phi \right).$$

Максимальное значение итоговой ПЗПС равно сумме исходной σ^0 и световой прибавки σ^{ill} . Если для n -Si σ_{n-Si}^0 прибавляется, то для p -Si значение σ_{p-Si}^0 вычитается.

На рисунке 1, а для n -Si и p -Si представлены зависимости расчетных значений σ^{ill} и σ^0 от интенсивности света с длиной волны $\lambda = 442 \text{ нм}$ для экспериментальных данных [7, 11].

Для оценки изменения толщины слоя ПЭИ, осажденного на подложки n -Si и p -Si при освещении, авторы статьи воспользовались работой [8], где была предложена зависимость толщины полиэлектролитного слоя от ПЗПС, и были выделены участки, соответствующие разной конформации адсорбируемых молекул, разделенные точками σ_{def} , σ_{De} , σ_{ion} . Значения σ зависят от параметров молекул, таких как число

мономеров N , длина связи a , степень ионизации f и от параметров среды – диэлектрической проницаемости раствора ε и длины Бьеррума $l_B = q^2 / \varepsilon_0 k_B T$ и $u = l_B / a$:

$$\sigma_{def} \approx a^{-2} u^{-1} f^{-1} N^{-3/2}, \quad \sigma_{De} \approx f \cdot a^{-2}, \quad (8)$$

$$\sigma_{ion} \approx f^{3/4} \cdot a^{-2} u^{-1/2}.$$

В работах [12, 13] приводятся следующие значения параметров для ПЭИ: $a = 3.85 \text{ \AA}$, $f = 0.46$. Тогда $\sigma_{def} = 6.0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, $\sigma_{De} = 3.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и $\sigma_{ion} = 2.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Без освещения ПЗПС $\sigma^0 < \sigma_{def}$, что будет соответствовать случаю, когда молекулы закрепляются на поверхности только хвостами. Освещение приводит к росту эффективной ПЗПС, что может в свою очередь привести к полной компенсации заряда полиэлектролитных молекул, и они в результате электростатического притяжения расположатся в плоскости слоя. Таким образом, происходит качественное изменение морфологии покрытия, что наблюдалось авторами статьи в [7].

Согласно [8] для расчета толщины полиэлектролитного покрытия для случая $\sigma < \sigma_{def}$ необходимо использовать формулу

$$D \approx (l_B f \cdot N \cdot \sigma)^{-1}, \quad (9)$$

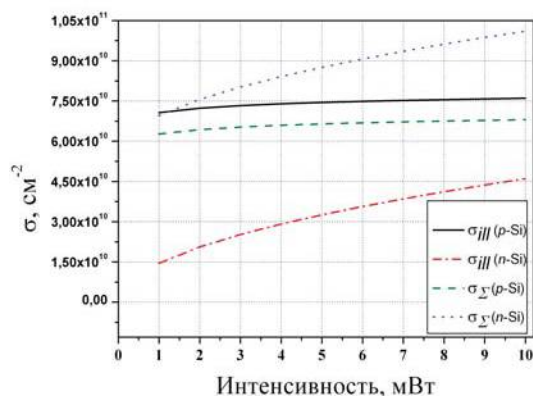
а для случая и $\sigma > \sigma_{def}$ соответственно

$$D \approx a^{2/3} l_B^{-1/3} f^{-1/3} \sigma^{-1/3}. \quad (10)$$

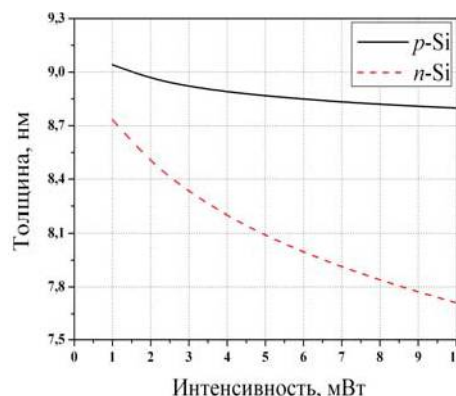
Так как итоговые ПЗПС σ_{n-Si}^{Σ} и σ_{p-Si}^{Σ} больше σ_{def} , то использовали формулу (10). На рисунке 1, б представлены расчетные зависимости толщин покрытий ПЭИ от интенсивности освещения Si.

Так как $\sigma_{n-Si}^0 < \sigma_{def}$, то для оценки толщины полиэлектролитного покрытия, осаждаемого в темноте, для n -Si использовали формулу (9), которая дает значение 10 нм. Таким образом, максимальное значение эффекта изменения толщины для n -Si составит 21%, что наблюдалось экспериментально в [7]. Отличие на порядок измеренных и рассчитанных толщин слоев ПЭИ обусловлено уменьшением объема пленки и изменением параметров ПЭИ ($\varepsilon_{p-pa} = 80$, $\varepsilon_{PEI} = 9$ [2, 14]) за счет удаления воды при сушке в потоке сухого азота.

Использование в расчетах экспериментально полученных результатов изменения поверхностного потенциала при освещении [11] и характеристических параметров для используемых материалов позволило получить аналитические



а



б

Зависимости добавочной ПЗПС при освещении σ_{III} и итоговой ПЗПС при освещении σ_{Σ} (а), а также толщины полиэлектrolитных покрытий (б) от интенсивности освещения с длиной волны 442 нм подложек *n*-Si и *p*-Si

зависимости, имеющие хорошее качественное и количественное соответствие с экспериментальными данными [7]. Использование представлений об изменении ОПЗ полупроводников при освещении дало возможность рассчитать изменение толщин полиэлектrolитных слоёв, адсорбируемых на кремниевые подложки с разным типом проводимости, что также соответствует эксперименту. Проведенный количественный анализ с применением модельных представлений о влиянии зарядового состояния подложки на конформацию осаждаемых на неё полиэлектrolитных молекул позволил утверждать о доминирующем влиянии рассматриваемого механизма на изменение толщины адсорбированного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-00529-а).

Список литературы

1. The new frontiers of organic and composite nanotechnology / ed. V. Erokhin, M. K. Ram, O. Yavuz. Amsterdam, Netherlands : Elsevier Science, 2008. 504 p.
2. Tripathy S. K., Kumar J., Nalwa N. S. Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications Vol. 1. Stevenson Ranch : American Scientific Publishers, 2002.
3. Lutkenhaus J. L., Hammond P. T. Electrochemically enabled polyelectrolyte multilayer devices: from fuel cells to sensors // *Soft Matter*. 2007. Vol. 3. P. 804–816.
4. 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.
5. Dobrynin A. V., Rubinstein M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces // *Prog. Polym. Sci.* 2005. Vol. 30. P. 1049–1118.
6. Schroder D.K. Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications // *Meas. Sci. Technol.* 2001. Vol. 12. P. R16–R31.
7. Мальяр И. В., Сантер С., Стецюра С. В. Влияние освещения на параметры полимерного покрытия, осаждаемого из раствора на полупроводниковую подложку // *ПЖТФ*. 2013. Т. 39, вып. 14. С. 69–76.
8. Dobrynin A. V., Deshkovski A., Rubinstein M. Adsorption of polyelectrolytes at an oppositely charged surface // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84, № 14. P. 3101–3104
9. Green M. A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients // *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*. 2008. Vol. 92. P. 1305–1310.
10. Богатыренко В. В. Метод измерения скорости поверхностной рекомбинации в кремниевых пластинах по их тепловому излучению // *ФТП*. 2010. Т. 44, вып. 3. С. 409–412.
11. Стецюра С. В., Мальяр И. В. Применение метода зонда Кельвина для исследования влияния полиэлектrolитного покрытия и освещения на поверхностный потенциал кремния // *Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии* : сб. докл. X Междунар. конф. Минск : Беларус. навука, 2012. С. 59–64.
12. Ziebarth J. D., Wang Y. Understanding the protonation behavior of linear polyethylenimine in solutions through Monte Carlo simulations // *Biomacromolecules*. 2010. Vol. 11(1). P. 29–38
13. Sun C., Tang T., Uluda H., Cuervo J. E. Molecular Dynamics Simulations of DNA/PEI Complexes: Effect of PEI Branching and Protonation State // *Biophysical Journal*. 2011. Vol. 100. P. 2754–2763.
14. Pehlivan I. B., Marsal R., Georén P., Granqvist C. G., Niklasson G. A. Ionic relaxation in polyethylenimine-lithium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide polymer electrolytes // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. P. 074102-1–074102-6.