

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР
ПОЛУПРОВОДНИК/ПОЛИМЕРНОЕ НАНОРАЗМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ
ПРИ ОСВЕЩЕНИИ И ПРИЛОЖЕНИИ ВНЕШНЕГО
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса

по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

факультета нано- и биомедицинских технологий

Козлова Всеволода Александровича

Научный руководитель,

доцент, к.ф.-м.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

С.В. Стецюра

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов, 2016

Введение

Целью данной работы является получение гибридных структур, состоящих из полупроводниковой подложки и полимерного наноразмерного покрытия, посредством осаждения полиэлектролита из водного раствора под воздействием таких физических факторов, как внешнее электрическое поля, приложенное параллельно плоскости подложки, и электромагнитное излучение из оптического диапазона, а также исследование параметров полученных структур на различных этапах создания.

Для достижения обозначенных целей поставлены следующие задачи. Во-первых, аналитический обзор последних научных публикаций на темы, касающихся особенностей процесса формирования полиэлектролитных покрытий на поверхностях, обладающих ненулевым электрическим потенциалом. Во-вторых, расчет возможной толщины полимерного покрытия исходя из модельных представлений, полученных из обзора литературы. И в-третьих, экспериментальное получение вышеозначенных структур и исследование их электрофизических свойств посредством снятия вольт-амперных характеристик и зависимостей тока от времени в процессе осаждения полиэлектролита, а также изучение параметров полученных слоев методом электронной оже-спектроскопии.

Последние публикации, сопряженные с темой данной бакалаврской работы, отмечают неуклонный рост интереса к гибридным структурам полупроводник/полимерное покрытие в течение последних 10 лет. Данные структуры находят свое применение, прежде всего, в биосенсорных технологиях, поскольку позволяют соединить в единую электронную структуру полимеры, белки, ферменты, ДНК и нанообъекты. Биосенсоры, в свою очередь, представляют собой универсальные приборы, используемые для регистрации необходимых веществ в самых различных областях человеческой жизнедеятельности от медицины и биотехнологии до промышленности и обеспечения экологической безопасности.

Бакалаврская работа состоит из введения, трех разделов: теоретического, расчетного и практического, заключения и списка использованных источников.

Бакалаврская работа занимает 50 страниц, имеет 12 рисунков и 4 таблицы.

Список использованных источников включает 28 пунктов.

Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для дальнейшего решения.

Первый раздел (теоретический) представляет собой обзор литературы и содержит следующие подразделы: влияние электрического поля и освещения на адсорбцию полимеров из раствора, электростатический потенциал как фактор контролируемого синтеза гибридных структур, применение гибридных структур полупроводник/полимерное наноразмерное покрытие.

Во втором разделе работы (расчетном) представлена количественная оценка таких параметров структур, как критические значения поверхностной плотности заряда и толщина адсорбированного монослоя полиэтиленimina. Оценка производится на основе модельных представлений, рассмотренных в первом разделе.

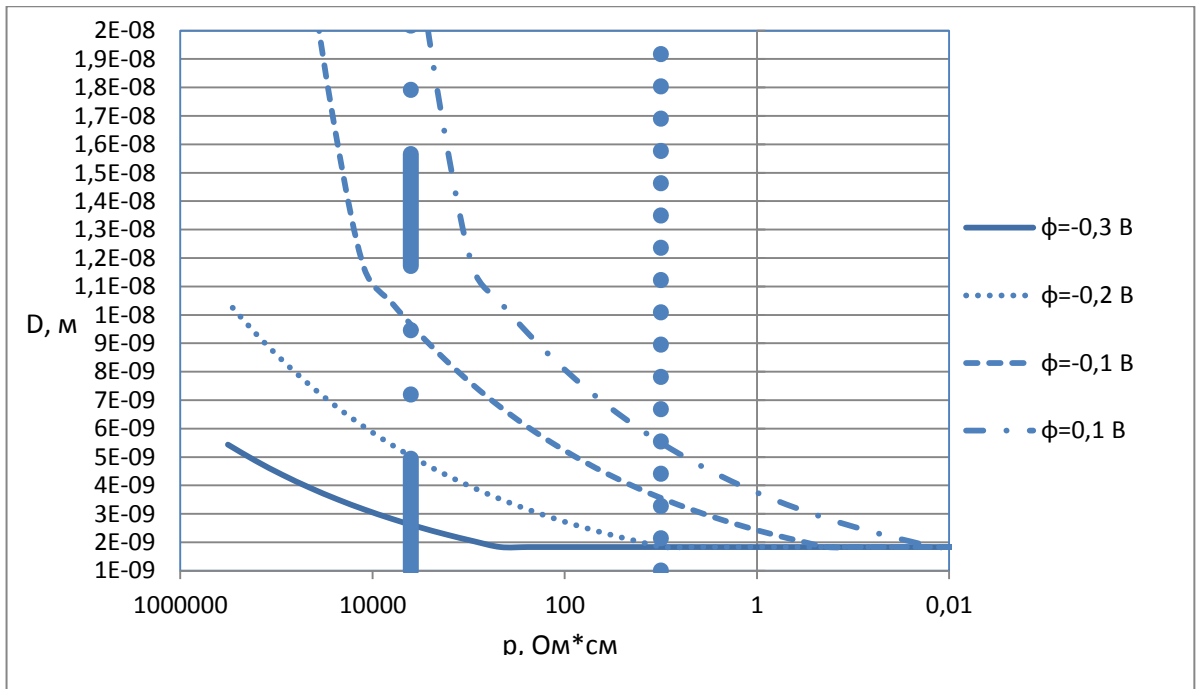
Третий раздел (практический) посвящен исследованию электрофизических характеристик гибридных структур. В качестве основных методов исследования используются вольт-амперные характеристики структур и электронная оже-спектроскопия.

В заключении подводятся итоги экспериментов по адсорбции полиэтиленimina на кремниевую подложку в различных условиях, по-разному комбинирующих приложении внешнего электрического поля и/или освещения, а также делаются выводы о свойствах и параметрах полученных структур.

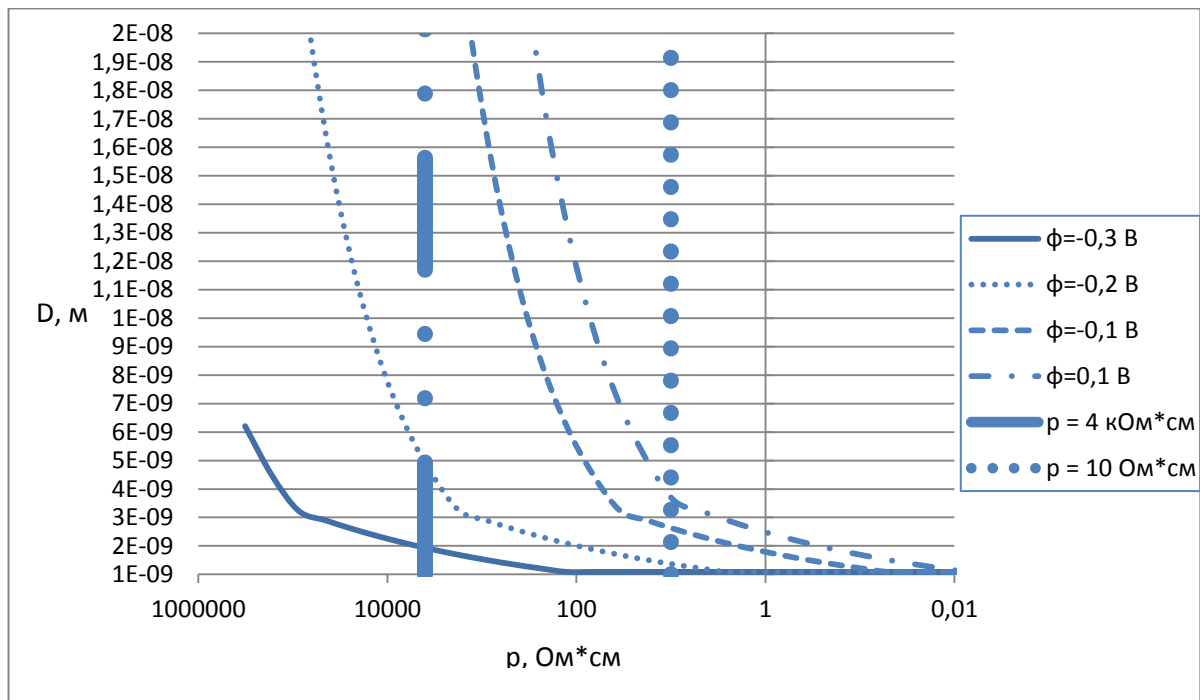
Основное содержание работы

Влияние поверхностного потенциала подложки на адсорбцию полиэлектролитов. В данном разделе проводится аналитический обзор литературы, посвященной изучению влияния разнообразных внешних факторов на адсорбцию, рассматриваются подходы, применяемые для улучшения параметров органических нанослоев на подложке. В ходе данного анализа делается замечание, что большинство из этих подходов сводится к анализу зарядового состояния и электростатического взаимодействия полиэлектролитных молекул и наночастиц, находящихся в растворе. Поэтому далее особое внимание уделяется электростатическому потенциалу как фактору контролируемого синтеза гибридных структур и изучается модель, объясняющая зависимость толщины адсорбированного слоя полиэлектролита от поверхностной плотности заряда подложки. Также в теоретическом разделе рассматривается практическое применение гибридных структур полупроводник/полимерное наноразмерное покрытие.

Зависимость толщины осаждаемого ПЭИ от удельного сопротивления кремниевой подложки и ее поверхностного потенциала. В данном разделе производится численная оценка параметров линейного и разветвленного полиэтиленimina (длина связи, степень полимеризации, степень ионизации) и подложки (удельное сопротивление, поверхностный потенциал, критические значения поверхностной плотности заряда), на основании которой, строится зависимость толщины адсорбируемого слоя от удельного сопротивления подложки для различных значений поверхностного потенциала, учитывая теоретическую модель, описанную в первом разделе.



а)



б)

Рисунок 1 – Графики зависимостей толщины монослоя адсорбированного ПЭИ от удельного сопротивления кремниевой подложки для линейного (а) и разветвленного (б) ПЭИ с вертикальными линиями, соответствующими подложкам с удельными сопротивлениями $\rho = 4 \text{ кОм*см}$ и $\rho = 10 \text{ Ом*см}$, использовавшихся в экспериментах (оси удельных сопротивлений в логарифмическом масштабе)

Построенные графики позволяют оценить, как будет изменяться толщина полимерного покрытия при изменении поверхностного потенциала подложки или при облучении образца электромагнитным излучением с длиной волны из области собственного поглощения полупроводниковой подложки, которое уменьшает удельное сопротивление на 2-3 порядка.

Исследование электрофизических характеристик гибридной структуры. В ходе бакалаврской работы производилось осаждение полиэтиленimina на плоскую подложку монокристаллического кремния и осуществлялось наблюдение эксперимента с помощью вольт-амперных характеристик, снимаемых до и после адсорбции полиэтиленimina, а также зависимости тока через гибридную структуру от времени в процессе осаждения. В качестве варьируемых внешних физических факторов использовалось оптическое излучение, а также электрическое поле, линии напряженности которого проходили параллельно плоскости подложки.

Вольт-амперные характеристики, построенные для каждого из четырех исследуемых образцов перед осаждением полиэтиленimina и рассчитанные на их основе коэффициенты выпрямления, подтверждают неомичность контактов при малых значениях напряжения $U < 1В$ (таблица 1), а также говорят о симметричности характеристик и отсутствии серьезных дефектов и неоднородностей на поверхности структур.

Таблица 1 – «Темновые» коэффициенты выпрямления для кремниевых подложек перед осаждением полиэтиленimina

	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3	Обр. 4
К	1,02	1,10	1,15	1,01

Рассмотрение вольт-амперных характеристик подложек, находящихся в воде и/или облучаемых светом, обнаруживает наличие тока порядка единиц микроампер при нулевой разности потенциалов на контактах подложки, что говорит о возникновении эффекта поля и/или фототока в структурах.

После нанесения ПЭИ пластины были промыты в деионизованной воде, и были повторно сняты вольт-амперные характеристики.

После адсорбции полиэлектролита на поверхность подложки наблюдалось уменьшение тока в прямом и обратном направлении, что может свидетельствовать о возникновении области пространственного заряда (ОПЗ) в полупроводнике в результате осаждения полиэтиленimina.

Для того, чтобы определить степень влияния полупроводниковой подложки на ток при освещении и погружении в раствор гибридной структуры в целом, а также выделить возможные изменения проводимости за счет изменения свойств полимерного покрытия на воздухе и в воде, либо при освещении, были проведены измерения ВАХ полимерного слоя, осажденного на стеклянную подложку.

Вольт-амперные характеристики для слоя ПЭИ, адсорбированного на стеклянную подложку говорят о том, что ток через данную структуру на воздухе на 4 порядка величины меньше тока при соответствующих значениях напряжения через структуру, погруженную в воду. Последние, в свою очередь, имеют эффективное сопротивление, сравнимое с сопротивлением гибридных структур ПЭИ/кремниевая подложка.

Помимо ВАХ, в процессе осаждения ПЭИ были сняты зависимости тока от времени для каждого из четырех исследуемых образцов. Из этих зависимостей видно, что при адсорбции, происходящей без дополнительных внешних факторов, ток совершал шумовые колебания около нулевого положения, обусловленные осаждением полиэтиленimina, амплитуда которых не превышала 50 нА. Воздействие на структуру внешнего продольного электрического поля приводило к протеканию тока порядка 70 мкА, что примерно в 6 раз превышало ток, протекающий при радиационно-

стимулированной адсорбции. При совмещении обоих внешних факторов происходило резкое повышение тока до значений 600 мкА.

Помимо снятия ВАХ и зависимостей тока от времени в качестве инструмента для анализа использовался метод электронной оже-спектроскопии. Оже-спектры для каждого из образцов снимались в 15 точках вблизи контактов.

Проанализировав полученные спектры, можно было судить об изменении толщины адсорбированного слоя ПЭИ по разнице средних значений концентрации азота (N), зарегистрированных в определенных точках образца, так как азот, содержащийся в полимере, не содержится в исходной подложке. При этом предполагалось, что полученный слой ПЭИ не превышает десятка ангстрем (глубина анализа Оже). Это предположение подтверждалось наличием сигнала кремния (Si) на всех спектрах. Полученные результаты представлены в таблице 2 и на диаграмме:

Таблица 2 – Модуль относительного изменения концентрации азота от одного контакта к другому для четырех образцов, установленного усреднением по 15 точкам для четырех образцов, на которых ПЭИ осаждался при разных условиях

	Темн 0В	Темн 5В	Свет 0В	Свет 5В
ΔN	12%	17%	8%	10%

Результаты измерений методом оже-спектроскопии подтверждают тот факт, что полиэтиленмин, являясь поликатионом, за счет электростатических взаимодействий вблизи «плюсового» контакта осаждается хуже, чем у «земли».

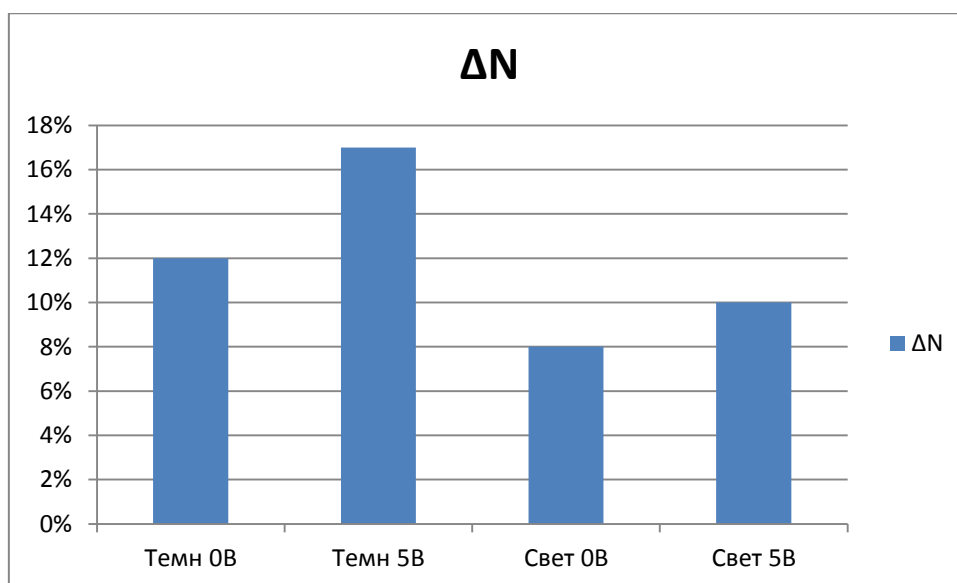


Рисунок 2 – Модуль относительного изменения концентрации азота между контактами для четырех образцов

С другой стороны, подтверждаются предыдущие исследования, проведенные методом зонда Кельвина, которые демонстрировали высокую степень однородности по толщине покрытия ПЭИ, адсорбируемого при освещении. В случае совмещения обоих внешних факторов – электрического поля и освещения – последний приводит к «выравнивающему» эффекту, который уменьшает градиент толщины органического покрытия, вызванный разностью потенциалов.

Заключение

В процессе аналитического обзора литературы были рассмотрены различные подходы, применяемые для улучшения параметров органических нанослоев на подложке, большинство из которых сводится к электростатическому взаимодействию между подложкой и полимером.

В результате изучения электростатического потенциала как фактора контролируемого синтеза гибридных структур на основе теоретической модели зависимости толщины слоя полиэлектролита, адсорбируемого на противоположно заряженную подложку, были построены зависимости толщины полимерных слоев, осаждаемых на полупроводниковую подложку,

от ее удельного сопротивления и поверхностного потенциала.

Экспериментальная часть была посвящена получению и изучению гибридных структур, состоящих из кремниевой подложки и адсорбированного наноразмерного слоя полиэтиленимина. Рассмотрение ВАХ подложек перед нанесением ПЭИ, находящихся в воде и/или облучаемых светом, обнаруживает наличие тока порядка единиц микроампер при нулевой разности потенциалов на контактах подложки, что говорит о возникновении эффекта поля и/или фототока в структурах. После адсорбции полиэлектролита на поверхность подложки наблюдалось уменьшение тока в прямом и обратном направлении, что может свидетельствовать о возникновении области пространственного заряда (ОПЗ) в полупроводнике в результате осаждения полиэтиленимина. ВАХ для слоя ПЭИ, адсорбированного на стеклянную подложку говорят о том, что ток через данную структуру на воздухе на 4 порядка величины меньше тока при соответствующих значениях напряжения через структуру, погруженную в воду. Последние, в свою очередь, имеют эффективное сопротивление, сравнимое с сопротивлением гибридных структур ПЭИ/кремниевая подложка.

Изучение структур методом электронной оже-спектроскопии подтверждает тот факт, что ПЭИ, являясь поликатионом, за счет электростатических взаимодействий вблизи «плюсового» контакта осаждается хуже, чем у «земли». Помимо этого, подтверждаются предыдущие исследования, проведенные методом зонда Кельвина, которые демонстрировали высокую степень однородности по толщине покрытия ПЭИ, адсорбируемого при освещении. В случае совмещения обоих внешних факторов – электрического поля и освещения – последний приводит к «выравнивающему» эффекту, который уменьшает градиент толщины органического покрытия, вызванный разностью потенциалов.