



НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И МЕТАМАТЕРИАЛЫ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 254–265
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 254–265
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-3-254-265>

Научная статья
УДК 620.3

Особенности формирования органического полиэлектролитного слоя на освещаемой полупроводниковой подложке

А. В. Козловский, С. В. Стецюра[✉]

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

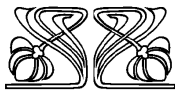
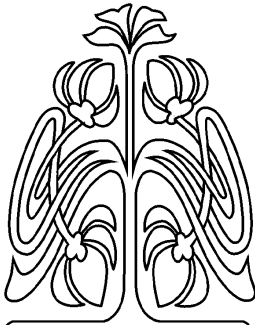
Козловский Александр Валерьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, kozlowsky@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3612-9776>, Author ID: 790112

Стецюра Светлана Викторовна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, Stetsyurasv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4337-012X>, Author ID: 443504

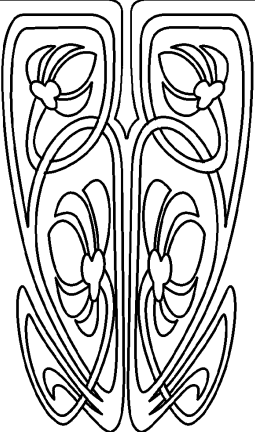
Аннотация. Представлены результаты исследования процессов, происходящих при формировании гибридной структуры Si/SiO₂/полиэтиленимин в условиях фотостимуляции полупроводниковой подложки при адсорбции на неё полиэтиленимина. Целью работы являлось определение закономерностей формирования органического полиэлектролитного слоя на освещаемой полупроводниковой подложке и описание электронных процессов в гибридной структуре, ответственных за параметры полученного покрытия. Особенностью применяемого подхода был учет изменения зарядового состояния границ структуры Si/SiO₂/полиэтиленимин за счет освещения и учет влияния заряда уже иммобилизованных полиэлектролитных молекул. Таким образом, в разработанной модели фотостимулированной адсорбции полиэлектролитов на полупроводник учтено взаимовлияние подложки и адсорбированного слоя, что нашло отражение в расчете кинетики адсорбции полиэтиленимина на полупроводниковую подложку Si/SiO₂. Для верификации модели при расчетах использовались экспериментально полученные значения поверхностного потенциала на каждом из этапов создания гибридной структуры. Получена зависимость изменения толщины покрытия из полиэлектролитных молекул, осажденного на поверхности подложек *p*-Si и *n*-Si от времени фотостимулированного осаждения. Показано, что с увеличением времени освещения во время адсорбции уменьшение толщины слоя полиэтиленимина происходит по экспоненциальному закону. Результат объяснен одновременным протеканием процессов фотогенерации носителей заряда, их дрейфа в слой SiO₂ под действием электрического поля катионных молекул, а также характеристическими временами этих процессов. Наблюдаемые экспериментально сглаживание рельефа слоя полиэтиленимина и уменьшение его эффективной толщины при фотостимулированной адсорбции на фоточувствительную полупроводниковую подложку соответствуют модельным представлениям о зависимости толщины полиэлектролитного покрытия от эффективного заряда на поверхности подложки. Результаты исследования полезны для понимания механизмов и закономерностей формирования органического полиэлектролитного слоя на освещаемой полупроводниковой подложке и способствуют совершенствованию технологий создания функциональных слоев гибридных структур «полупроводник – органическое покрытие».

Ключевые слова: кремний, полиэлектролит, фотостимулированная адсорбция, процессы токопереноса и перезарядки электронных состояний

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00194), <https://rscf.ru/project/22-22-00194/>.



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ






Для цитирования: Козловский А. В., Стецюра С. В. Особенности формирования органического полиэлектролитного слоя на освещаемой полупроводниковой подложке // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 254–265. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-3-254-265>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Formation feature of organic polyelectrolyte layer on illuminated semiconductor substrate

A. V. Kozlowski, S. V. Stetsyura 

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Alexander V. Kozlowski, kozlowsky@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3612-9776>

Svetlana V. Stetsyura, Stetsyurasv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4337-012X>

Abstract. Introduction: The results of studying the formation processes of the Si/SiO₂/polyethyleneimine hybrid structure at semiconductor substrate photostimulation during the polyethyleneimine adsorption are presented. The aim of the work was to determine the formation relationships of an organic polyelectrolyte layer onto illuminated semiconductor substrate as well as to describe the electronic processes in a hybrid structure responsible for organic layer parameters. A specific feature of the used approach was taking into account changes in the charge state of Si/SiO₂/polyethyleneimine structure interfaces due to illumination as well as taking into account the influence of immobilized polyelectrolyte molecules charge. Thus, the developed model of polyelectrolytes photostimulated adsorption on a semiconductor takes into account the interinfluence of the substrate and the adsorbed layer, which reflects in the calculation of polyethyleneimine adsorption kinetics on the Si/SiO₂ semiconductor substrate. **Methods and Approaches:** To verify the model, we used in calculations experimentally obtained values of the surface potential at each stage of the hybrid structure fabrication. **Results and Discussions:** The dependence of the thickness change of a polyelectrolyte molecules coating deposited on the surface both of *p*-Si and *n*-Si substrates on the time of photostimulated deposition has been obtained. It has been shown that with an increase in the illumination time during adsorption, a decrease in the thickness of the polyethyleneimine layer occurs according to an exponential law. The result is explained by the simultaneous occurrence of photogeneration of charge carriers, their drift into the SiO₂ layer under the influence of cationic molecules electric field as well as by the characteristic times of these processes. The experimentally observed smoothing of the polyethyleneimine layer relief and a decrease in its effective thickness during photostimulated adsorption onto a photosensitive semiconductor substrate correspond to model concepts on the dependence of polyelectrolyte coating thickness on the effective charge of substrate surface. **Conclusion:** The results of the study are useful for understanding the mechanisms and regularities of the organic polyelectrolyte layer formation on an illuminated semiconductor substrate and contribute to the improvement of technologies for fabricating functional layers of hybrid structures “semiconductor-organic coating”.

Keywords: silicon, polyelectrolyte, photo-stimulated adsorption, processes of charge transport and recharging of electron states

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-22-00194, <https://rscf.ru/en/project/22-22-00194/>)

For citation: Kozlowski A. V., Stetsyura S. V. Formation feature of organic polyelectrolyte layer on illuminated semiconductor substrate. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 254–265 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-3-254-265>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Гибридные структуры, состоящие из органического полиэлектролитного одного или нескольких слоев и полупроводниковой подложки, получают всё большее распространение в биосенсорике, электронике и фотонике [1, 2]. Полиэлектролитный слой может использоваться для пассивации поверхности, в качестве просветляющего покрытия, способствовать эффективной иммобилизации био- и нанообъектов при создании биосенсоров, а также приводить к увеличению чувствительности и/или селективности к различным химическим и биологическим реагентам. Полупроводник, как правило, является в такой структуре электронным преобразователем и позволяет встраивать биосенсор в любую электронную автоматизированную схему. В эпоху всеобщей цифровизации данных и автоматиза-

ции процессов сенсорные системы такого типа становятся всё более востребованными.

Усилия ученых направлены как на разработку новых методов, так и на совершенствование технологий формирования гибридных многослойных структур [3, 4]. Одним из универсальных и перспективных методов при создании полиэлектролитных слоев является метод послойной сборки, основывающийся на электростатическом взаимодействии заряженных в растворе молекул или частиц и поверхности подложки. Первоначально метод был предложен Дехером [5]. В дальнейшем было показано [6], 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 поверх-



ности подложки. В теоретической работе [7] рассматривалось влияние плотности поверхностного заряда абстрактной подложки на толщину адсорбированного на ней слоя полиэлектролита. Группой авторов [8] было проведено довольно обширное компьютерное моделирование методом Монте-Карло процессов электростатической адсорбции и десорбции полиэлектролитных молекул в зависимости от содержания соли в растворе. Надо отметить, что варьирование рН или ионной силы раствора и его концентрации относят к химическим методам модуляции сил адсорбции, хотя они сводятся в основном к изменению зарядового состояния и электростатического взаимодействия полиэлектролитных молекул и наночастиц, находящихся в растворе [9, 10]. Химические методы имеют много недостатков, в частности являются «инерционными» и «контактными», т. е. не позволяющими воздействовать на слои локально и быстро изменять силу электростатического взаимодействия в процессе формирования полиэлектролитного слоя. Нами ранее было показано [11, 12], что возможно влиять на параметры полиэлектролитного покрытия, создаваемого на фоточувствительной полупроводниковой подложке с помощью освещения этой подложки длинами волн из области поглощения полупроводника во время адсорбции на него макромолекул полиэлектролита из раствора (рис. 1).

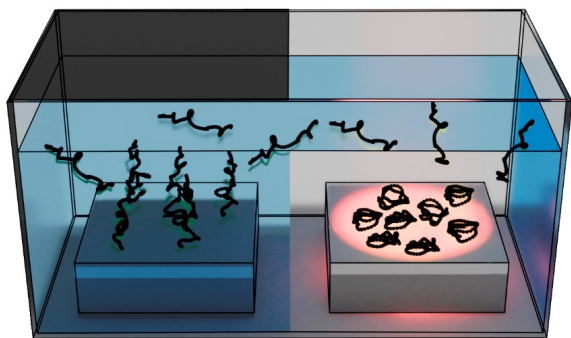


Рис. 1. Схема эксперимента по изучению влияния освещения на адсорбцию макромолекул полиэлектролита на полупроводниковую подложку

Fig. 1. Scheme of experiment to study the effect of illumination on adsorption of polyelectrolyte macromolecules on a semiconductor substrate

Влияние освещения на адсорбцию молекул на полупроводниковую подложку известно давно – например, имеется монография [13], где описаны изменения сорбционных свойств подложки при ее освещении. Но в этой работе описана исключительно адсорбция/десорбция

атомов и простых молекул из газовой фазы при освещении. При этом модельные представления, предложенные в монографии, объясняют далеко не все проявления фотосорбции, не затрагивают особенности фотосорбции высокомолекулярных соединений и фотосорбцию из жидкой фазы. Фотосорбция полимеров и биообъектов из раствора на полупроводниковую подложку описана в очень малом количестве работ и только для частных случаев. Так, в работах [14, 15] рассмотрена светоиндуцированная нековалентная фиксация тимусной ДНК и поликатионов сложного эфира метакриловой кислоты на поверхности монокристаллов Si в присутствии солей магния, образующих мостики, связывающие отрицательно заряженную ДНК с одноименно заряженной поверхностью Si. Фотостимулированная адсорбция пиридина изучалась авторами [16]. Они наблюдали фотоактивацию адсорбции для систем пиридин – диоксид титана. Изучалось влияние заряда иона и термообработки образцов на скорость адсорбции в темновых условиях и при ультрафиолетовом облучении. Причиной фотостимуляции адсорбции авторы [16] назвали образование неравновесных дырок в валентной зоне TiO_2 при освещении, которые реагировали с адсорбатом с образованием реакционно-способных частиц (в том числе радикалов). Но авторы не исключили фотоактивацию самих молекул при адсорбции из растворов, что снижает ценность выводов исследования. Таким образом, о фотосорбции полиэлектролитов на полупроводниковую подложку имеются сведения достаточно частного характера, не охватывающие, на наш взгляд, проблему полностью.

Кроме того, несмотря на широкое применение технологии послойной адсорбции из раствора, проведено мало исследований в направлении изучения природы процессов и свойств гибридных структур, находящихся под действием освещения. В то же время практически для всех полупроводниковых материалов и приборов на их основе в той или иной мере проявляется проблема фотодеградации, связанная в основном с неконтролируемой перезарядкой электронных состояний и массопереносом при освещении, которая отражается на надежности приборов, стабильности их характеристик, чувствительности к другим внешним воздействиям. Так, например, для биосенсоров на основе полевого эффекта низкая надежность любого из компонентов сенсорной системы и снижение стабильности характеристик в реальных условиях эксплуатации



(освещение, изменение ионного состава раствора и т. д.) автоматически приводит и к изменению чувствительности, и к снижению точности измерений. Особенно эта проблема актуальна для светоадресуемых потенциометрических биосенсоров, принцип работы которых предполагает постоянное воздействие облучения [17].

Особенности применения гибридных структур также заключаются в том, что в них при освещении во время адсорбции высокомолекулярных соединений из раствора на фоточувствительный полупроводник возникают нелинейные адаптивные эффекты, которые трудно прогнозировать ввиду того, что далеко не полностью исследованы механизмы взаимного влияния компонентов сенсорной гибридной структуры друг на друга. Так, например, не достаточно описаны механизмы влияния полимерного слоя на свойства полупроводниковой структуры и, в свою очередь, полупроводниковой подложки на формирование на ней полимерного покрытия. Эта тема была частично изучена в наших работах [11, 12]. В частности, было экспериментально показано, что освещение кремниевой подложки во время нанесения на неё полиэлектролитного покрытия из раствора способно уменьшить шероховатость итогового полимерного слоя и, тем самым, существенно увеличить однородность по толщине нанометровых исходных покрытий. Применение модельных представлений о связи толщины адсорбированного слоя с конформацией макромолекул полиэлектролита, иммобилизованных на поверхность, зависящей от плотности заряженных состояний на этой поверхности, позволило объяснить полученные экспериментальные зависимости [12, 18].

Целью исследования, результаты которого представлены в статье, является определение закономерностей формирования органического полиэлектролитного слоя на освещаемой полупроводниковой подложке и описание электронных процессов в гибридной структуре, ответственных за параметры полученного покрытия.

1. Методы и подходы

Проблеме изучения закономерностей формирования органического полиэлектролитного слоя на освещаемой полупроводниковой подложке наиболее соответствуют методы математического описания результатов адсорбции чужеродных заряженных молекул на поверхность полупроводниковой структуры. Эти методы условно можно разделить на две группы.

Первая группа методов связана с учетом образующихся при адсорбции разрешенных уровней в запрещенной зоне полупроводника [19, 20]. Вторая группа объединяет подходы, связанные с учетом дополнительного заряда, привнесённого иммобилизованными молекулами, или подходы, учитывающие соответствующие изменения зарядового и энергетического состояния уровней на границах раздела датчика и окружающей среды [21, 22]. В первом случае имеется возможность различать примеси различных химических элементов в зависимости от глубины залегания образованных ими дополнительных уровней. Но при этом невозможно учесть при моделировании зарядовое состояние и импеданс окружающей среды, что может привести к значительным ошибкам при градуировке и расчете чувствительности биосенсоров. Вторая группа методов лишена этого недостатка, но имеются трудности с идентификацией адсорбируемых молекул. В связи с особенностями подходов методы первой группы хорошо подходят для моделирования отклика газовых мультисенсорных систем, а методы второй группы – для моделирования сенсорных и электрофизических характеристик ферментативных или других видов биосенсоров, имеющих высокую специфичность рецепторов чувствительного слоя.

В представленной работе использованы методы моделирования, предложенные авторами [6, 7] и относящиеся ко второй группе. Используемые подходы позволяют учитывать изменения конформации макромолекул полиэлектролита в зависимости от плотности заряженных поверхностных электронных состояний (ПЭС) на границах раздела «полупроводник/туннельно тонкий диэлектрик» и «диэлектрик/слой полимера» при освещении структуры длинами волн из области поглощения полупроводника, и адаптированы нами для расчета параметров полиэлектролитного покрытия при фотостимулированной адсорбции на полупроводниковую подложку. Основы такого подхода к изучению гибридных структур были заложены в работах [11, 12, 18] и опираются на результаты проведенных натурных экспериментов и параметры реальных экспериментальных образцов.

1.1. Описание объекта исследования

В качестве объекта для проведения моделирования была выбрана гибридная структура Si/SiO₂/полиэтиленмин. В расчетах и экспериментах использовались пластины кремния *n*-



и p - типов проводимости с удельным сопротивлением $10 \text{ } \Omega \cdot \text{см}$ толщиной 540 мкм (p -Si) и 630 мкм (n -Si), на которые методом послойной адсорбции был нанесен полиэтиленмин (ПЭИ) с молекулярной массой 25 кДа из водного раствора. ПЭИ – это катионный полиэлектролит, растворимый в воде и обладающий высокими адсорбционными свойствами, часто используемый в качестве интерфейсного слоя при создании датчиков [23]. При создании органического покрытия использовались водные растворы ПЭИ с концентрацией 1 мг/мл . Время осаждения, как в эксперименте, так и в расчетах, составляло 10 минут . Освещение во время адсорбции проводилось с помощью лазерного модуля (Wuhan Besram Technology Inc., Китай), генерирующего монохроматическое излучение с длиной волны $650 \pm 1 \text{ нм}$. В плоскости подложки поддерживалась плотность мощности излучения 85 мВт/см^2 .

Важной деталью, влияющей на описание электронных процессов в гибридной структуре, является предварительная (до адсорбции) обработка кремниевых подложек в перекисно-аммиачном растворе $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$, взятом в соотношении компонент как $1 : 1 : 4$. Такая обработка при температуре раствора 75°C длительностью 10 минут приводит не только к удалению органических загрязнений, но и к стравливанию

естественного окисла и доокислению его до SiO_2 . Толщина слоя SiO_2 была измерена с помощью эллипсометрии и составила $(19 \pm 1) \text{ \AA}$. Кроме того, при $\text{pH} > 3$ на поверхности структуры Si/SiO происходит активация отрицательно заряженных в воде OH-групп [24].

1.2. Изменение зарядового состояния границ структуры Si/SiO₂/ПЭИ при освещении и нанесении слоя полиэлектролитных молекул

Для учета изменения плотности заряженных ПЭС на границах раздела Si/SiO₂ при освещении используется формула для установления связи заряда области пространственного заряда (ОПЗ) Q_{SC} [25] с величиной поверхностного изгиба зон ($q\phi_s$) и степенью легирования полупроводниковой подложки:

$$Q_{\text{SC}}(\phi_s) = \pm \sqrt{2kT\epsilon_{\text{Si}}\epsilon_0 n_i} F(Y, K_\lambda), \quad (1)$$

в которой безразмерный коэффициент пространственного заряда $F(Y, K_\lambda)$, определяющий электрическое поле у поверхности, рассчитывается в темноте в соответствии с формулой

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

а при освещении определяется из выражения

$$F(Y, K_\lambda, \Delta p) = \sqrt{K_\lambda (e^{-Y} + Y - 1) + K_\lambda^{-1} (e^Y - Y - 1) + K_\lambda (e^Y + e^{-Y} - 2) \frac{\Delta p}{p_0}}, \quad (3)$$

где $Y = \frac{q\phi_s}{kT}$ – 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 , p_0 , n_0 – концентрации собственных и основных равновесных носителей заряда в полупроводнике с дырочной и электронной проводимостью соответственно; Δp – неравновесная концентрация дырок. Выражение (3) записано для полупроводника p -типа, но оно справедливо и для полупроводника n -типа, если принять $K_\lambda = \frac{n_i}{n_0}$ и отношение $\Delta p/p_0$ заменить на $\Delta n/n_0$, где Δn – неравновесная концентрация электронов. Значения концентраций неравновесных носителей заряда (ННЗ) при освещении Δp и Δn рассчитывались с использованием формул, представленных в [18], но с учетом длины волны и интенсивности излучения источника света, используемого в данном исследовании.

С учетом того, что заряд ОПЗ по модулю равен заряду ПЭС в структуре Si/SiO₂, формулы (1)–(3) позволяют установить зависимость

этого заряда от концентрации носителей заряда в полупроводнике в темноте и при освещении и, следовательно, оценить изменение плотности заряженных ПЭС структуры Si/SiO₂ при освещении $\Delta\sigma_s$.

Величина поверхностного изгиба зон ($q\phi_s$), необходимая для проведения расчетов по формулам (1)–(3), определялась экспериментально методом «интегрального» (классического) зонда Кельвина [26, 27] на установке «ДФ» компании Besoke Delta Phi GmbH (Германия), оборудованной сетчатым зондом диаметром 10 мм с диаметром ячейки порядка 100 мкм . Для облучения использовался указанный в 1.1 лазерный модуль с длиной волны $650 \pm 1 \text{ нм}$. Измерения проводились до и после нанесения слоя ПЭИ, причем слой ПЭИ был получен как в темноте, так и при освещении. Получив значения Q_{SC} в темноте и при освещении, можно провести оценку $\Delta\sigma_s$, поделив Q_{SC} на заряд электрона q ,



предполагая, что все поверхностные состояния однократно ионизованы.

Но в присутствии ПЭИ на поверхности Si/SiO₂ плотность заряженных ПЭС структуры Si/SiO₂ определяется не только изгибом зон на поверхности полупроводника, возникающего за счет генерационно-рекомбинационных процессов при освещении. При нанесении на поверхность кремниевой пластины наноразмерного покрытия из молекул катионного полиэлектrolита, имеющего избыточный положительный заряд в растворе, наряду с уменьшением изгиба зон в Si в условиях освещения также будет происходить дрейф генерируемых светом носителей заряда (электронов) к электронным уровням на поверхности и в объеме окисла, что приводит к изменению числа заряженных состояний (и, соответственно, к изменению заряда) в окисле, на границах раздела Si/SiO₂ и SiO₂/ПЭИ. При этом для обоих типов проводимости подложек при осаждении ПЭИ характерен этот перенос заряда, связанный с дрейфом электронов в поле катионных молекул полиэлектrolита, который достаточно хорошо выражен при толщинах SiO₂, не превышающих толщину естественного окисла (~2–20 нм) [28].

Исходя из определения плотности тока j как заряда, проходящего через единичное сечение проводника, и представления эквивалентной ёмкости структуры Si/SiO₂ как последовательно соединенные ёмкости C_{ox} окисла и ёмкости C_{SC} приповерхностной ОПЗ полупроводника, можно определить токи через оксид, возникающие за счет дрейфа электронов из полупроводника в слой SiO₂ под действием электрического поля катионных молекул, адсорбированных на поверхность Si/SiO₂ в условиях фотостимуляции:

$$j = \frac{C_{ox} + C_{SC}}{C_{ox} \cdot C_{SC}} \frac{d\phi_s}{dt}, \quad (4)$$

где $d\phi_s/dt$ – экспериментальное изменение потенциала Кельвина во времени при фотостимулированной адсорбции. Такой подход к расчету токов утечки через туннельно тонкие диэлектрики был применен авторами [29] и показал хорошее соответствие эксперименту.

Значения C_{ox} и C_{SC} оценим по формуле плоского конденсатора, используя табличные значения диэлектрической проницаемости ϵ_{ox} и ϵ_{Si} для SiO₂ и Si соответственно, и экспериментальные значения толщины SiO₂ (d_{ox}), определенные методом эллипсометрии. Толщина ОПЗ $W(\phi_s)$, необходимая для расчета C_{SC} , оценивалась в соответствии с классическими формулами [30] для

полупроводника с известным удельным сопротивлением и рассчитанной из него степенью легирования.

Таким образом, изменение поверхностной плотности заряда $\Delta\sigma_{dr}$ на границах Si/SiO₂ и SiO₂/ПЭИ, полученное за счет дрейфа электронов через туннельно тонкий оксид в поле катионных молекул полиэлектrolита за время фотостимулированной адсорбции Δt , будет определяться как

$$\Delta\sigma_{dr} = \frac{j \cdot \Delta t}{q}, \quad (5)$$

Тогда совокупность генерационно-рекомбинационных процессов, вызванных освещением, и процессов перезарядки уровней, вызванных дрейфом электронов в слой SiO₂ и на границу SiO₂/ПЭИ под действием поля катионного полиэлектrolита, приведёт к изменению плотности поверхностных электронных состояний структуры Si/SiO₂ на значение:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_s + \Delta\sigma_{dr}. \quad (6)$$

1.3. Изменения параметров покрытия из полиэлектrolитных молекул при освещении полупроводниковой подложки

Рассмотрим конформационные изменения молекул полиэлектrolита, иммобилизованных на поверхности Si/SiO₂ в зависимости от изменения плотности заряженных электронных состояний $\Delta\sigma_s$ гибридной структуры при освещении. Ранее в работе [18] нами уже была апробирована теория Добрынина с соавторами [6, 7] в применении к фоточувствительному полупроводнику. Было показано, что в отсутствие освещения поверхностная плотность заряда σ_0 слишком мала для того, чтобы полностью компенсировать в растворе заряд полиэлектrolитной молекулы с большой молекулярной массой – в результате чего молекулы закрепляются на поверхности Si/SiO₂ только «хвостами». Если за счет увеличения на $\Delta\sigma_s$ практически весь заряд полиэлектrolитных молекул может быть скомпенсирован, то эти молекулы в результате электростатического притяжения всех звеньев полимера в соответствии с моделью [7] расположатся вдоль поверхности подложки, образуя слой толщиной, стремящейся к поперечному размеру молекулярной цепи. Обозначим эту критическую величину плотности ПЭС как σ_{level} . Тогда при $\sigma > \sigma_{level}$ можно ожидать существенного изменения толщины и морфологии органического покрытия, что экспериментально подтверждалось нами в [11, 12].



Очевидно, что необходимое значение σ_{level} на поверхности подложки определяется параметрами и характеристиками осаждаемого полимера.

Согласно [7] для расчета толщины полиэлектrolитного покрытия для случаев $\sigma < \sigma_{\text{level}}$ и $\sigma > \sigma_{\text{level}}$ необходимо использовать формулы

$$D \approx (l_B f \cdot N \cdot \sigma)^{-1}, \quad (7)$$

и, соответственно,

$$D \approx a^{2/3} l_B^{-1/3} f^{-1/3} \sigma^{-1/3}, \quad (8)$$

в которых a – длина связи, $l_B = q^2 / \epsilon \epsilon_0 k_B T$ – длина Бьеррума, ϵ – относительная диэлектрическая постоянная раствора, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, f – степень ионизации в растворе, N – число мономеров.

Таким образом, учитывая модельные представления об изменении зарядового состояния границ структуры Si/SiO₂/ПЭИ при освещении и нанесении слоя полиэлектrolитных молекул и зависимость от этого изменения параметров покрытия из полиэлектrolитных молекул, можно описать кинетику формирования органического полиэлектrolитного слоя на освещаемой полупроводниковой подложке. Для верификации модели при расчетах использовались экспериментально полученные значения ϕ_s , параметры и характеристики используемых материалов (Si, SiO₂ и ПЭИ) и проводилось сопоставление результатов вычисления с экспериментом.

2. Результаты и их обсуждение

Для проведения расчетов был измерен потенциал Кельвина ϕ_K , который, исходя из сути метода, является контактной разностью потенциалов между поверхностью исследуемой структуры и электродом. Зная работу выхода электронов из материала катода (для Au это 5.11 эВ), можно найти поверхностный потенциал исследуемой структуры $\phi_s = \phi_{\text{Au}} - \phi_K$.

Результаты измерений, представленные на рис. 2, проводились при импульсном освещении сразу после перекисно-аммиачной обработки кремниевых пластин и после нанесения на них ПЭИ.

Измерения методом зонда Кельвина поверхностного потенциала подложек *n*-Si показывают, что нанесение ПЭИ (тонкая линия) приводит к увеличению ϕ_s , что обусловлено положительным зарядом ПЭИ. Для подложек *p*-Si после перекисно-аммиачной обработки (сплошная толстая линия) при освещении наблюдается очень

незначительное (около 5 мВ) изменение ϕ_s , что свидетельствует о сложении положительного заряда поверхностных состояний *p*-Si и отрицательного заряда активированных ОН-групп на поверхности. При этом заряды ОН-групп и ПЭС не компенсируются, а образуют двойной заряженный слой, обеспечивая осаждение катионного полиэлектrolита, в частности ПЭИ. При этом ОПЗ в полупроводнике минимальна уже в темноте и не демонстрирует значимых изменений при освещении. Осаждение ПЭИ увеличивает положительный заряд на поверхности как для *p*-Si (сплошная тонкая линия), так и для *n*-Si (пунктирная тонкая линия), приводя к росту потенциала на 0.7–0.8 В.

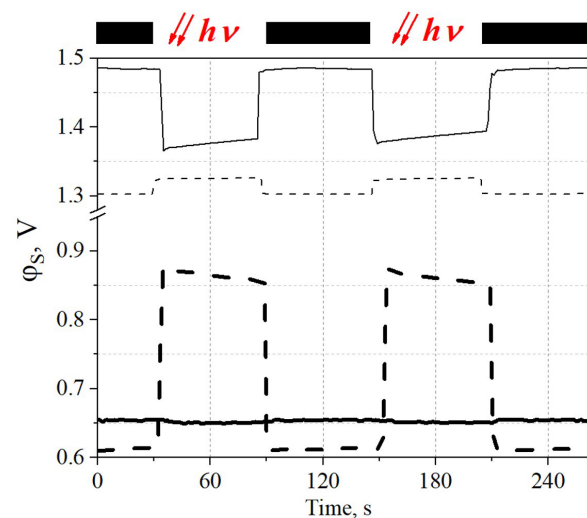


Рис. 2. Изменение поверхностного потенциала ϕ_s исследуемой структуры во времени при периодическом включении освещения. Пунктирная линия – структуры на основе *n*-Si, сплошная линия – структуры на основе *p*-Si. Толстая линия – измерения после перекисно-аммиачной обработки, тонкая линия – после осаждения ПЭИ

Используем для расчета плотности заряженных ПЭС на границе Si/SiO₂ экспериментальные значения ϕ_s и следующие параметры полупроводниковой структуры: $n_0 = p_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$; $n_i = 10^{10} \text{ см}^{-3}$; диффузионную длину для ННЗ $L = 474 \text{ мкм}$; скорость поверхностной рекомбинации после перекисно-аммиачной обработки на «лицевой» (полированной) стороне пластины Si $s_1 = 2.5 \cdot 10^3 \text{ см/с}$ [31]. При расчете концентрации ННЗ при освещении использовались следующие значения: коэффициент поглощения



$\alpha = 1900 \text{ см}^{-1}$; коэффициент диффузии NH_3 $D_n = 0.9 \text{ см}^2/\text{с}$ [32]; время жизни NH_3 $\tau_n = 2.5 \text{ мс}$ [32]; коэффициент отражения $R = 0.34$. Значения освещенности Φ варьировались в диапазоне от 0 до $85 \text{ мВт}/\text{см}^2$.

Подстановкой указанных параметров полупроводниковых структур в формулы (1) и (2) были получены плотности заряженных ПЭС на поверхности полупроводниковой подложки в равновесных условиях (в темноте) после подготовительной обработки в перекисно-аммиачном растворе: для $p\text{-Si}$ $\sigma_0^p = |Q_{\text{sc}}|/q = 4.4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, для $n\text{-Si}$ $\sigma_0^n = 4.78 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

При подстановке указанных значений параметров и переменных величин в формулу (1) из работы [18] для расчета концентрации NH_3 было получено, что освещение пластин Si монохроматическим излучением с длиной волны 650 нм и интенсивностью $85 \text{ мВт}/\text{см}^2$ генерирует концентрации неравновесных основных носителей заряда в $p\text{-Si}$ $\Delta p = 6.72 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и в $n\text{-Si}$ $\Delta n = 7.12 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

Используя расчетные значения Δn или Δp при подстановке в формулы (1) и (3), получим плотность ПЭС при освещении. На рис. 3 показано изменение плотности ПЭС при освещении σ_s в зависимости от интенсивности освещения.

Рассчитанные значения σ_s включают суммарно как «темновую» плотность заряженных ПЭС σ_0 , так и её изменение за счет освещения $\Delta\sigma_s$, причем, если для $n\text{-Si}$ σ_0 прибавляется, то для $p\text{-Si}$ значение σ_0 вычитается [18]. Тогда при $\Phi = 85 \text{ мВт}/\text{см}^2$ $\sigma_s^p = 8.1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и $\sigma_s^n = 4.91 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ (см. рис. 3).

Используя экспериментально полученные значения $\Delta\phi_s$ за время Δt (см. рис. 2) и формулу (5), получим, что за 10 минут фотостимулированной адсорбции при освещении светодиодом с $\lambda = 650 \text{ нм}$ и $\Phi = 85 \text{ мВт}/\text{см}^2$ плотность заряженных состояний возрастет для $p\text{-Si}$ на $\sigma_{\text{dr}}^p = 1.19 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а для $n\text{-Si}$ – на $\sigma_{\text{dr}}^n = 2.11 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, дрейф неравновесных электронов в поле катионного полиэлектrolита дает изменение плотности заряженных состояний $\Delta\sigma_{\text{dr}}$ для $p\text{-Si}$, сравнимое с действием освещения на полупроводниковую структуру в отсутствие полиэлектrolитного покрытия, а для $n\text{-Si}$ $\Delta\sigma_{\text{ок}}$ превышает $\Delta\sigma_s$ более чем на порядок. Поскольку процесс дрейфа электронов в поле катионного полиэлектrolита через туннельно тонкий диэлектрик является специфичным для фотостимулированной адсорбции молекул полиэлектrolита на полупроводниковую подложку,

то существенное различие значений для соотношения $\Delta\sigma_{\text{dr}}/\Delta\sigma_s$ в случае $n\text{-Si}$ и $p\text{-Si}$ может определять различную эффективность освещения при изменении характеристик полиэлектrolитных покрытий при использовании Si различных типов.

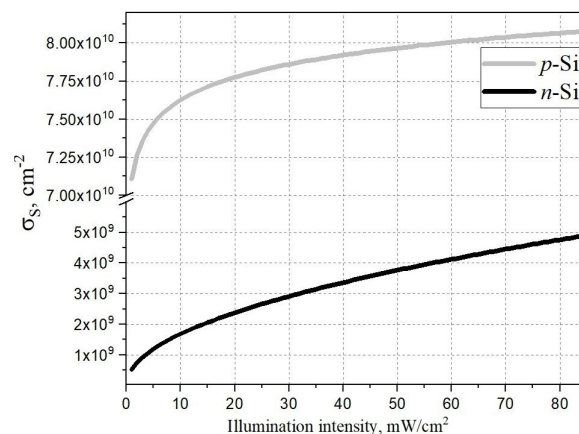


Рис. 3. Зависимости плотности заряженных поверхностных состояний σ_s от интенсивности освещения на длине волны $\lambda = 650 \text{ нм}$ для Si разного типа проводимости

Fig. 3. Dependences of the density of charged surface states σ_s on the illumination intensity at wavelength $\lambda = 650 \text{ nm}$ for Si of different types of conductivity

В работе [18] нами уже были проведены расчеты критических величин плотности ПЭС на поверхности подложки для полиэтиленimina. Значение σ_{level} в соответствии с [18] составляет $6.0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Кроме того, в [18] было показано, что при адсорбции ПЭИ значение σ для используемой подложки не должно превышать $3.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, поскольку в соответствии с теорией [6, 7] при очень больших плотностях заряда на поверхности адсорбента возможна иммобилизация сразу нескольких слоев полимерных молекул, что приводит к увеличению толщины покрытия. Полученные нами значения σ при фотостимулированной адсорбции ПЭИ на кремниевую подложку укладываются в диапазон от $6.0 \cdot 10^{10}$ до $3.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, что приводит к эффективному сглаживанию и уменьшению толщины итогового покрытия из молекул ПЭИ.

На рис. 4 показаны рассчитанные с помощью формул (7), (8) значения толщин полиэлектrolитного покрытия из молекул ПЭИ в зависимости от времени освещения с длиной волны 650 нм кремниевых подложек с указанными выше степенями легирования. При расчетах использовались следующие значения параметров для ПЭИ: $N = 581$, $a = 3.85 \text{ \AA}$, $f = 0.46$, $\epsilon = 9$.

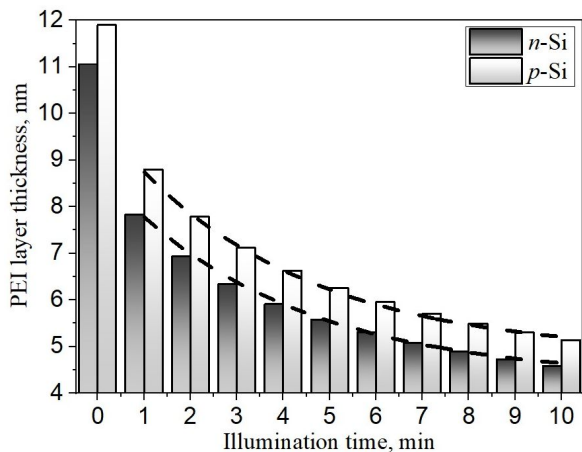


Рис. 4. Зависимости толщин слоя ПЭИ, осажденного на поверхности подложек *p*-Si и *n*-Si, от времени фотостимулированного осаждения

Fig. 4. Dependences of the thicknesses of the PEI layer deposited on the surface of *p*-Si and *n*-Si substrates on time of photostimulated deposition

Из рис. 4 следует, что с увеличением времени освещения в процессе адсорбции уменьшение толщины слоя ПЭИ $d_{\text{ПЭИ}}$ происходит по экспоненциальному закону, а именно:

$$d_{\text{ПЭИ}} = d_0 + S \cdot \tau \cdot e^{-t/\tau}, \quad (9)$$

где d_0 , S и τ – некоторые константы; t – время освещения в процессе адсорбции молекул ПЭИ. При аппроксимации с коэффициентом корреляции 0.99 получены следующие значения констант: для *n*-Si $d_0 = 4.29$ нм; $S = 1.12$ нм/мин, $\tau = 4.0$ мин; для *p*-Si: $d_0 = 4.81$ нм; $S = 5.08$ нм/мин; $\tau = 3.9$ мин. Размерность констант определяется исследуемым параметром d и уравнением (9).

Тогда полученные аппроксимацией временных зависимостей константы можно интерпретировать следующим образом: d_0 – предельная минимальная толщина слоя ПЭИ, нанесенного при освещении; S – скорость уменьшения (интенсивность сглаживания) толщины слоя ПЭИ при фотостимуляции по сравнению с темновой адсорбцией; τ – характеристическое время, за которое устанавливается динамическое равновесие процессов перезарядки электронных состояний в слое SiO_2 и на границах раздела Si/SiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}$. Перезарядка состояний происходит благодаря переносу неравновесных электронов из Si в слой SiO_2 под действием электрического поля катионных молекул, адсорбированных на Si/SiO_2 и за счет захвата неравновесных электронов «медленными» ловушками в SiO_2 и на границе $\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}$. Для *n*-Si это время составило 4.0 мин, для *p*-Si – 3.9 мин. То есть значение

τ очень слабо зависит от типа проводимости Si и определяется толщиной и зарядом наноразмерного слоя SiO_2 и эффективным (не скомпенсированным) зарядом иммобилизованных молекул ПЭИ, значения которых для подложек *p*-Si и *n*-Si будут отличаться в силу различия их начального поверхностного заряда (потенциала). При $t = 0$, т. е. при неиспользовании освещения во время адсорбции, получаем толщину покрытия ПЭИ при адсорбции полиэлектролита в темноте. При $t = \tau$ толщина слоя ПЭИ становится меньше в 1.47 раз толщины «темнового» слоя ПЭИ. Поскольку при прочих равных условиях (уровень освещенности, время адсорбции и освещения) τ немного ниже для *p*-Si, то можно говорить о большем влиянии фотостимуляции при создании наноразмерного слоя ПЭИ на кремнии *p*-типа, что соответствует ранее полученным [11, 12] экспериментальным результатам.

Заключение

Уменьшение толщины слоя ПЭИ при увеличении времени освещения во время адсорбции ПЭИ без активации процессов десорбции получено аналитически впервые. Результат объяснен одновременным протеканием процессов фотогенерации носителей заряда, их дрейфа в слой SiO_2 под действием электрического поля катионных молекул, а также характеристическими временами этих процессов. Наблюдаемые экспериментально сглаживание рельефа слоя ПЭИ и уменьшение его эффективной толщины при фотостимулированной адсорбции на фоточувствительную полупроводниковую подложку соответствуют модельным представлениям о зависимости толщины полиэлектролитного покрытия от эффективного заряда на поверхности подложки.

Результаты исследования полезны для понимания механизмов и закономерностей формирования органического полиэлектролитного слоя на освещаемой полупроводниковой подложке и способствуют совершенствованию технологий создания чувствительных биосенсоров, в основу которых положена гибридная структура «полупроводник – органическое покрытие» потенциометрического типа.

Список литературы

1. Poghossian A., Schöning M. J. Nanomaterial-Modified Capacitive Field-Effect Biosensors // Label-Free Biosensing / eds. M. J. Schöning, A. Poghossian. Germany, Cham : Springer. 2017. P. 1–25. (Vol. 16.



- Series on Chemical Sensors and Biosensors.) https://doi.org/10.1007/5346_2017_2
- Castillo M. L., Ugur A., Sojoudi H., Nakamura N., Liu Z., Lin F., Brandt R., Buonassisi T., Rejea-Jayan B., Gleason K. Organic passivation of silicon through multifunctional polymeric interfaces // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2017. Vol. 160. P. 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.050>
 - Ибадуллаева С. Ж., Аппазов Н. О., Тараховский Ю. С., Замятина Е. А., Фомкина М. Г., Ким Ю. А. Амперометрические мультиферментные биосенсоры : разработки и применение (краткий обзор) // *Биофизика*. 2019. Т. 64, № 5. С. 869–882. <https://doi.org/10.1134/S0006302919050065>
 - Жуков А. Е., Моисеев Э. И., Надточий А. М., Драгунова А. С., Крыжановская Н. В., Кулагина М. М., Можаров А. М., Кадинская С. А., Симчук О. И., Зубов Ф. И., Максимов М. В. Лазерная генерация перенесенных на кремний инъекционных микродиодов с квантовыми точками InAs/InGaAs/GaAs // *Письма в ЖТФ*. 2020. Т. 46, вып. 16. С. 3–6. <https://doi.org/10.21883/PJT~F.2020.16.49844.18354>
 - Decher G. Fuzzy Nanoassemblies : Toward Layered Polymeric Multi-composites // *Science*. 1997. Vol. 277, iss. 5330. P. 1232–1237. <https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1232>
 - Dobrynin A. V., Rubinstein M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces // *Prog. Polym. Sci.* 2005. Vol. 30, iss. 11. P. 1049–1118. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.07.006>
 - Dobrynin A. V., Deshkovski A., Rubinstein M. Adsorption of Polyelectrolytes at an Oppositely Charged Surface // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84, iss. 14. P. 3101–3104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.3101>
 - De Carvalho S. J., Metzler R., Cherstvy A. G. Critical adsorption of poly-electrolytes onto planar and convex highly charged surfaces : The nonlinear Poisson-Boltzmann approach // *New J. Phys.* 2016. Vol. 18. Article number 083037 (17 p.). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/8/083037>
 - 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. Vol. 10, № 4. P. 858–864. <https://doi.org/10.1021/bm801364h>
 - 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, № 10. P. 4713–4716. <https://doi.org/10.1021/la0469194>
 - Маляр И. В., Santer S., Стецюра С. В. Влияние освещения на параметры полимерного покрытия, осаждаемого из раствора на полупроводниковую подложку // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39, вып. 14. С. 69–76.
 - Malyar I. V., Gorin D. A., Santer S., Stetsyura S. V. Photocontrolled Adsorption of Polyelectrolyte Molecules on a Silicon Substrate // *Langmuir*. 2013. Vol. 29, iss. 52. P. 16058–16065. <https://doi.org/10.1021/la403838n>
 - Бару В. Г., Волькенштейн Ф. Ф. Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. М. : Наука, 1978. 288 с.
 - Волков И. Л., Базлов Н. В., Бондаренко А. С., Вывенко О. Ф., Касьяненко Н. А. Разработка способа нековалентной фиксации ДНК на поверхности монокристалла кремния // *Вестник Санкт-Петербургского ун-та. Серия 4. Физика. Химия*. 2009. Вып. 3. С. 45–51.
 - Волков И. Л., Базлов Н. В., Бондаренко А. С., Вывенко О. Ф., Касьяненко Н. А. Светоиндуцированная нековалентная фиксация ДНК и синтетических полиионов на поверхности монокристаллов кремния // *Журнал структурной химии*. 2009. Т. 50, № 5. С. 999–1006.
 - Тхью М. Д., Михаленко И. И. Фотостимулированная адсорбция пиридина на диоксиде титана с Ag^+ , Cu^{+2} , Au^{+3} // *Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции : труды III научной конференции*. Иваново, Плес : Изд-во Иван. гос. хим.-технол. ун-та, 2012. С. 56–58. URL: <https://www.isuct.ru/nhit/fkh/files/2012.pdf> (дата обращения: 30.04.2022).
 - Wu C., Poghossian A., Bronder T. S., Schöning M. J. Sensing of double-stranded DNA molecules by their intrinsic molecular charge using the light-addressable potentiometric sensor // *Sensors and Actuators B : Chemical*. 2016. Vol. 229. P. 506–512. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.004>
 - Маляр И. В., Стецюра С. В. Влияние освещения на конформацию полиэлектrolитных молекул при адсорбции на полупроводниковую подложку // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика*. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 49–52. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2014-14-2-49-52>
 - 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 : сборник статей*. Тверь : Изд-во Тверского ун-та, 2017. Вып. 9. С. 449–454.
 - Ding J., McAvoy T. J., Cavicchi R. I., Semancik S. Surface state trapping models for SnO_2 -based microhotplate sensors // *Sensors and Actuators B : Chemical*. 2001. Vol. 77, iss. 3. P. 597–613. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00765-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00765-1)
 - 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, № 6. P. 1735–1740. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2017.2653238>
 - Demoz A., Verpoorte E. M. J., Harrison D. J. An equivalent circuit model of ion-selective membrane|insulator|semiconductor interfaces used for chemical sensors // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995. Vol. 389, iss. 1–2. P. 71–78. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03836-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03836-6)
 - Chang C. Y., Kang B. S., Wang H. T., Ren F., Wang Y. L., Pearton S. J., Dennis D. M., Johnson J. W., Rajagopal P., Roberts J. C., Piner E. L., Linthicum K. J. CO_2 detection



- using polyethylenimine/starch functionalized AlGaIn/GaN high electron mobility transistors // *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92, iss. 23. Article number 232102 (3 p.). <https://doi.org/10.1063/1.2937126>
24. Gorin D. A., Yashchenok A. M., Manturov A. O., Kolesnikova T. A., Möhwald H. Effect of Layer-by-Layer Electrostatic Assemblies on the Surface Potential and Current Voltage Characteristic of Metal-Insulator-Semiconductor Structures // *Langmuir*. 2009. Vol. 25, iss. 21. P. 12529–12534. <https://doi.org/10.1021/la901379d>
25. Garrett C. G. B., Brattain W. H. Physical theory of semiconductor surface // *Physical Review*. 1955. Vol. 99, iss. 2. P. 376–387. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.99.376>
26. Ржанов А. В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М. : Наука, 2001. 480 с.
27. Пека Г. П. Физика поверхности полупроводников. Киев : Изд-во Киев. ун-та, 1997. 190 с.
28. Стецюра С. В., Козловский А. В. Влияние фотоэлектронных процессов в полупроводниковой подложке на адсорбцию поликатионных и полианионных молекул // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43, вып. 6. С. 15–22. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.06.44399.16510>
29. Mizsei J. Ultra-thin Insulator Covered Silicon : Potential Barriers and Tunnel currents // *Solid-State Electron*. 2002. Vol. 46, iss. 2. P. 235–241. [https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(01\)00300-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(01)00300-8)
30. Шалимова К. В. Физика полупроводников. СПб. : Лань, 2010. 400 с.
31. Богатыренко В. В. Метод измерения скорости поверхностной рекомбинации в кремниевых пластинах по их тепловому излучению // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44, вып. 3. С. 409–412.
32. Sze S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. 2nd ed. New York : Wiley, 1981. 880 p.
- Microdisks with InAs/InGaAs/GaAs Quantum Dots Transferred to Silicon. *Technical Physics Letters*, 2020, vol. 46, iss. 8, pp. 783–786. <https://doi.org/10.1134/S1063785020080295>
5. Decher G. Fuzzy Nanoassemblies : Toward Layered Polymeric Multi-composites. *Science*, 1997, vol. 277, iss. 5330, pp. 1232–1237. <https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1232>
6. Dobrynin A. V., Rubinstein M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. *Prog. Polym. Sci.*, 2005, vol. 30, iss. 11, pp. 1049–1118. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.07.006>
7. Dobrynin A. V., Deshkovski A., Rubinstein M. Adsorption of Poly-electrolytes at an Oppositely Charged Surface. *Phys. Rev. Letters*, 2000, vol. 84, iss. 14, pp. 3101–3104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.3101>
8. De Carvalho S. J., Metzler R., Cherstvy A. G. Critical adsorption of polyelectrolytes onto planar and convex highly charged surfaces : the nonlinear Poisson–Boltzmann approach. *New J. Phys.*, 2016, vol. 18, article no. 083037 (17 p.). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/8/083037>
9. 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, vol. 10, no. 4, pp. 858–864. <https://doi.org/10.1021/bm801364h>
10. 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, no. 10, pp. 4713–4716. <https://doi.org/10.1021/la0469194>
11. Malyar I. V., Santer S., Stetsyura S. V. The Effect of Illumination on the Parameters of the Polymer Layer Deposited from Solution onto a Semiconductor Substrate. *Technical Physics Letters*, 2013, vol. 39, iss. 7, pp. 656–659. <https://doi.org/10.1134/S1063785013070183>
12. Malyar I. V., Gorin D. A., Santer S., Stetsyura S. V. Photocontrolled Adsorption of Polyelectrolyte Molecules on a Silicon Substrate. *Langmuir*, 2013, vol. 29, iss. 52, pp. 16058–16065. <https://doi.org/10.1021/la403838n>
13. Baru V. G., Volkenstein F. F. *Vliyanie oblucheniya na poverkhnostnye svoystva poluprovodnikov* [The Effect of Irradiation on Surface Properties of Semiconductors]. Moscow, Nauka Publ., 1978. 288 p. (in Russian).
14. Volkov I. L., Bazlov N. V., Bondarenko A. S., Vyvenko O. F., Kasyanenko N. A. Development of method for noncovalent DNA fixation on monocrystal silicon surface. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo un-ta. Seriya 4. Fizika. Khimiya*, 2009, iss. 3, pp. 45–51 (in Russian).
15. Volkov I. L., Bazlov N. V., Bondarenko A. S., Vyvenko O. F., Kas'yanenko N. A. Light-induced noncovalent fixation of DNA and synthetic polyions on the surface of silicon single crystals. *Journal of Structural Chemistry*, 2009, vol. 50, no. 5, pp. 962–969.
16. Tkhyui M. D., Mikhaleiko I. I. Photostimulated adsorption of pyridine on titanium dioxide with Ag⁺, Cu⁺², Au⁺³. *Fizicheskaya khimiya poverkhnostny'kh yavleniy*



- i adsorbtsii : trudy III nauchnoj konferencii* [Physical Chemistry of Surface Phenomena and Adsorption : Proceedings of the III Scientific Conference]. Ivanovo, Ples, Izd-vo Ivan. gos. khim.-tekhmol. un-ta, 2012, pp. 56–58. Available at: <https://www.isuct.ru/nhit/fkh/files/2012.pdf> (accessed 30 April 2022) (in Russian).
17. Wu C., Poghossian A., Bronder T. S., Schöning M. J. Sensing of double-stranded DNA molecules by their intrinsic molecular charge using the light-addressable potentiometric sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 2016, vol. 229, pp. 506–512. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.004>
 18. Malyar I. V., Stetsyura S. V. The Effect of Illumination on Conformation of Polyelectrolyte Molecules during Adsorption onto Semiconductor Substrate. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2014, vol. 14, iss. 2, pp. 49–52 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2014-14-2-49-52>
 19. Simakov V. V., Sinev I. V., Smirnov A. V., Osyko I. D., Grebennikov A. I. Influence of water vapor and illumination on the conductivity of thin films of tin dioxide at room temperature. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*, 2017, iss. 9, pp. 449–454 (in Russian).
 20. 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, iss. 3, pp. 597–613. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00765-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00765-1)
 21. 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, pp. 1735–1740. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2017.2653238>
 22. Demoz A., Verpoorte E. M. J., Harrison D. J. An equivalent circuit model of ion-selective membrane|insulator|semiconductor interfaces used for chemical sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, vol. 389, iss. 1–2, pp. 71–78. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03836-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03836-6)
 23. Chang C. Y., Kang B. S., Wang H. T., Ren F., Wang Y. L., Pearson S. J., Dennis D. M., Johnson J. W., Rajagopal P., Roberts J. C., Piner E. L., Linthicum K. J. CO₂ detection using polyethylenimine/starch functionalized AlGaIn/GaN high electron mobility transistors. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92, iss. 23, article no. 232102 (3 p.). <https://doi.org/10.1063/1.2937126>
 24. Gorin D. A., Yashchenok A. M., Manturov A. O., Kolesnikova T. A., Möhwald H. Effect of Layer-by-Layer Electrostatic Assemblies on the Surface Potential and Current Voltage Characteristic of Metal-Insulator-Semiconductor Structures. *Langmuir*, 2009, vol. 25, iss. 21, pp. 12529–12534. <https://doi.org/10.1021/la901379d>
 25. Garrett C. G. B., Brattain W. H. Physical theory of semiconductor surface. *Physical Review*, 1955, vol. 99, iss. 2, pp. 376–387. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.99.376>
 26. Rzhанov A. V. *Elektronnye protsessy na poverkhnosti poluprovodnikov* [Electronic Processes on the Surface of Semiconductors]. Moscow, Nauka Publ., 2001. 480 p. (in Russian).
 27. Peka G. P. *Fizika poverkhnosti poluprovodnikov* [Physics of the Surface of Semiconductors]. Kyiv, Izd-vo Kiev. un-ta, 1997. 190 p. (in Russian).
 28. Stetsyura S. V., Kozłowski A. V. The influence of photoelectron processes in a semiconductor substrate on the adsorption of polycationic and polyanionic molecules. *Technical Physics Letters*, 2017, vol. 43, iss. 3, pp. 285–288 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1063785017030233>
 29. Mizsei J. Ultra-thin Insulator Covered Silicon : Potential Barriers and Tunnel currents. *Solid-State Electron*, 2002, vol. 46, iss. 2, pp. 235–241. [https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(01\)00300-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(01)00300-8)
 30. Shalimova K. V. *Fizika poluprovodnikov* [Physics of Semiconductors]. Saint Petersburg, Lan' Publ., 2010. 400 p. (in Russian).
 31. Bogatyrenko V. V. A Technique for Characterizing Surface Recombination in Silicon Wafers Based on Thermal-Emission Measurements. *Semiconductors*, 2010, vol. 44, no. 3, pp. 392–395 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1063782610030206>
 32. Sze S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. 2nd ed. New York, Wiley, 1981. 880 p.

Поступила в редакцию 10.05.2022; одобрена после рецензирования 01.06.2022; принята к публикации 20.06.2022
 The article was submitted 10.05.2022; approved after reviewing 01.06.2022; accepted for publication 20.06.2022