

05.3;12

Особенности электропереноса в нанопористом кремнии и оксиде кремния с адсорбированной водой

© Е.Н. Лукьянова, С.Н. Козлов, В.М. Демидович, Г.Б. Демидович

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: kozlov@vega.phys.msu.su

Поступило в Редакцию 26 декабря 2000 г.

Экспериментально обнаружены особенности на зависимостях электропроводности пористых кремния и оксида кремния с адсорбированной водой от температуры в области температур существенно ниже 0°C . Эти особенности связываются с фазовым переходом лед–вода в нанопорах твердотельной матрицы.

Системы с протонным транспортом давно привлекают внимание исследователей из-за аномально высокой подвижности протонов, сопоставимой с подвижностью электронов в твердых телах [1]. Особенно высокая протонная проводимость наблюдается в тех случаях, когда протонный проводник (например, вода) заключен в микропоры твердотельной матрицы [2]. Предполагалась даже возможность участия протонного транспорта в формировании аномальной высокотемпературной сверхпроводимости в пористых керамиках [2,3]. Можно ожидать, что система нанопористое твердое тело–вода будет проявлять необычные электрические свойства в области температур вблизи фазового перехода вода–лед, когда сильно изменяются условия переноса протонов по системе водородно-связанных молекул воды. Особенно актуальной проблема протонного переноса по адсорбированным в нанопорах молекулам H_2O стала в последние годы в связи с развитием представлений о специ-

фическом строении диспергированной в нанопорах воды и особенно "двухмерного" льда [4–6]. С другой стороны, значительный интерес в последнее десятилетие вызывает пористый кремний (ПК) — материал, обладающий уникальными физическими свойствами [7] и совместимый с кремниевой технологией в микроэлектронике. В настоящей работе предпринята попытка обнаружить особенности транспортных свойств системы ПК–вода в области температур вблизи фазового перехода вода–лед. Для более определенного выявления роли протонного транспорта в процессах зарядового переноса ряд экспериментов выполнен на системе окисленный пористый кремний (ОПК)–вода.

Слои ПК толщиной $5 \div 20 \mu\text{m}$ создавали на поверхности (100) монокристаллического *p*-кремния методом анодирования в растворе HF–этанол (1:1) при плотности тока $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Сформированные в таких условиях слои ПК "пронизаны" порами диаметром 2–3 нм, общая пористость ПК $\sim 70\%$ [7,8]. Часть образцов после анодирования термически окислялась в сухом кислороде при давлении $\sim 10^4 \text{ Pa}$. Для предотвращения спекания нанопористой структуры при высокой температуре окисление проводили в два этапа: сначала для формирования тонкого "стабилизирующего" окисного слоя образцы выдерживали в кислороде 2 h при 300°C , затем 2.5 h окисляли при 750°C [7]. На поверхность образцов напыляли газопроницаемые металлические контакты диаметром 1 mm. Готовые структуры помещали в экспериментальную ячейку и в течение нескольких суток вакуумировали. После этого образцы выдерживали 2–3 суток в насыщенных парах воды до достижения стационарной величины проводимости системы кремний–ПК(ОПК)–металл (проводимость после напуска паров воды возрастала на порядки [9]). Затем ячейку с образцом охлаждали до -20°C и медленно (в течение 2–3 h) нагревали до комнатной температуры. В этих условиях температура образца всегда была несколько ниже температуры стенок ячейки, поэтому пары воды над поверхностью образца были насыщенными и десорбция молекул H_2O из пор в процессе эксперимента не происходила. Температура образца измерялась с помощью прижатой к его поверхности термопары.

На рис. 1 приведена типичная зависимость тока через структуру Si–ПК(H_2O)–металл от температуры. Видно, что в области температур от -12 до -15°C проводимость системы достаточно резко возрастает приблизительно на порядок. Этот скачок проводимости естественно связать с увеличением эффективной подвижности протонов из-за по-

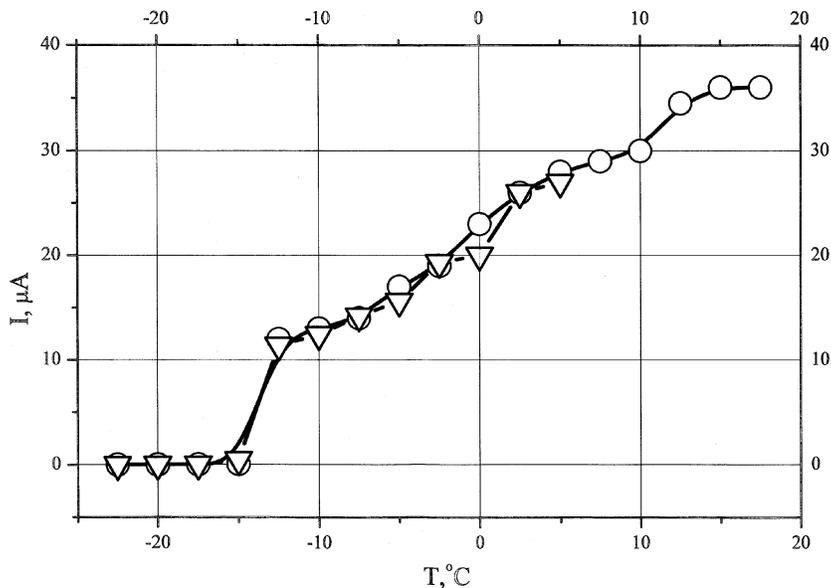


Рис. 1. Зависимость тока через структуру кремний-ПК(H_2O)-металл от температуры. Толщина пористого слоя 7 мкм . Напряжение на металлическом электроде $+10\text{ В}$. Разные точки — два последовательных эксперимента.

явления дополнительных степеней свободы молекул воды при таянии льда и формированием новых траекторий переноса протонов по системе водородно-связанных молекул H_2O . Известно, что температура плавления малых кристалликов может быть существенно понижена по сравнению с макроскопическим кристаллом [10]. В частности, в нанокapиллярах пористого кремния, радиус которых $2\text{--}3\text{ нм}$, можно ожидать понижения температуры плавления льда более чем на 10°C [11]. Наблюдавшийся нами скачок проводимости системы Si-ПК(H_2O)-металл не связан с необратимой деформацией достаточно хрупкой структуры пористого кремния при фазовом переходе лед-вода, поскольку при повторении эксперимента зависимость тока через образец от температуры полностью воспроизводилась (рис. 1). С целью уменьшения вклада в проводимость системы пористая матрица-вода самой твердотельной

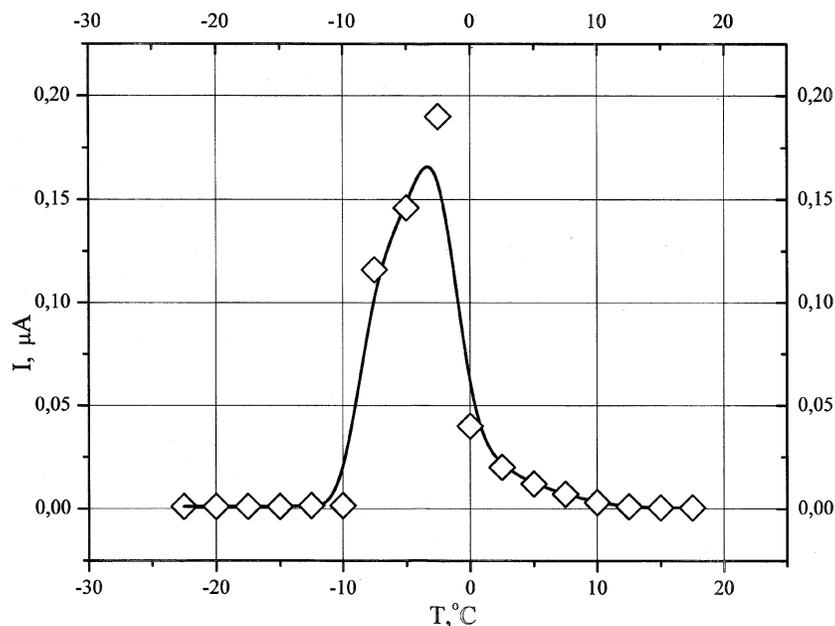


Рис. 2. Зависимость тока через структуру кремний–ОПК(H_2O)–металл от температуры. Толщина слоя ОПК — $30 \mu\text{m}$. Напряжение на металлическом электроде $+10 \text{ V}$.

матрицы мы использовали в качестве пористого адсорбента диэлектрик — ОПК с такой же пористостью, что и ПК. Типичная зависимость тока через структуру кремний–ОПК(H_2O)–металл от температуры показана на рис. 2. В этом случае ток через структуру практически полностью обусловлен протонным транспортом по системе водородно-связанных в нанопорах оксида молекул воды и потому значительно меньше, чем через систему Si–ПК(H_2O)–металл (рис. 1). Как и ранее, при температуре, существенно более низкой, чем 0°C , наблюдается достаточно резкое возрастание проводимости структуры. Некоторый сдвиг температуры, при которой регистрируется скачок проводимости (по сравнению с системой Si–ПК(H_2O)–металл), по-видимому, связан с влиянием состояния стенок нанопор на температуру фазового перехода

лед–вода. Поверхность нанопор ПК покрыта гидридными группами [6] и гидрофобна, тогда как поверхность пор ОПК частично гидратирована и потому ее гидрофобность существенно меньше. Известно, что сдвиг температуры фазового перехода вода–лед в адсорбционных слоях на гидрофильных поверхностях меньше, чем на гидрофобных [11].

Весьма неожиданным представляется уменьшение проводимости структуры Si–ОПК(H₂O) при дальнейшем возрастании температуры выше $-3 \div -2^\circ\text{C}$. Не исключено, что немонотонный характер изменения тока через структуру Si–ОПК(H₂O)–металл при постепенном ее нагревании связан с двумерной гексагональной структурой льда в нанопорах [4]. Такой лед ведет себя необычным образом — при плавлении он расширяется [5]. При постепенном повышении температуры лед прежде всего начинает плавиться в глубоких и тонких нанопорах. Более широкие “устья” нанопор остаются при этом “закупоренными” льдом. Появляющаяся при плавлении льда жидкая фаза занимает больший объем, чем гексагональный лед, и поэтому заполняет имеющиеся в нанопорах пустоты. При этом возникают новые пути протекания протонного тока по нанокапиллярам. При дальнейшем повышении температуры плавятся “ледяные пробки” в горлышках пор и часть воды выталкивается из объема нанопор. Из-за неоднородной гидратации поверхности пор нанокапилляры воды разбиваются на отдельные капли, что сопровождается уменьшением проводимости образца. В структурах кремний–ПК–металл такого уменьшения проводимости при повышении температуры не наблюдается, возможно, из-за существенного вклада в полную проводимость системы электронного переноса по стенкам нанопор ПК.

Таким образом, нами обнаружены особенности проводимости пористой твердотельной матрицы с адсорбированной водой в области температур существенно ниже 0°C , которые мы связываем с фазовым переходом лед–вода в нанокапиллярах. Существенно, что метод регистрации фазового перехода вода–лед по проводимости значительно проще калориметрических и спектрометрических методов, причем измерения могут быть проведены на микрообъектах.

Список литературы

- [1] Marx D., Tuckerman M.E., Hutter J., Parrinello M. // Nature. 1999. V. 397. P. 601–604.
- [2] Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. Киев: Наук. думка, 1991. 668 с.
- [3] Kitazawa K., Kishio K., Hasegawa T., Nakamura O. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. 1987. V. 26. N 12. P. 1979–1981.
- [4] Odelius M., Bernasconi M., Parrinello M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. N 14. P. 2855–2858.
- [5] Koga K., Zeng X.C., Tanaka H. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. N 26. P. 5262–5265.
- [6] Hu J., Xiao X.D., Ogletree D.F., Salmeron M. // Science. 1995. V. 268. P. 267–269.
- [7] Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D. // Appl. Phys. Rev. 1997. V. 82. N 3. P. 909–965.
- [8] Halimaoui A. // Porous Silicon Science and Technology. Berlin: Springer, 1995. P. 33–52.
- [9] Демидович В.М., Демидович Г.Б., Козлов С.Н., Петров А.А. // Вестник МГУ. Сер. 3. 1998. В. 1. С. 55–57.
- [10] Bilgram J.H. // Phys. Reports. 1987. V. 153. N 1. P. 1–89.
- [11] Bogdan A., Kulmala M., Avramenko N. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. N 5. P. 1042–1045.