

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова**

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ЛУКЪЯНОВА Елена Николаевна

**ПРОЯВЛЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЛЕД-ВОДА В
ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ТРАНСПОРТЕ СИСТЕМЫ ПОРИСТЫЙ
КРЕМНИЙ – АДсорбированная ВОДА**

Специальность 01.04.17

Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2006

Работа выполнена на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Козлов Сергей Николаевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
Казанский Андрей Георгиевич

доктор физико-математических наук,
Белогорохов Александр Иванович

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится «___» _____ 2006 г. в _____ на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992 ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, корпус нелинейной оптики, аудитория им. Ахманова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. Ломоносова.

Автореферат разослан «___» _____ 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.31
МГУ им. М.В. Ломоносова,
кандидат физико-математических наук,
доцент

Ильинова Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время монокристаллический кремний (с-Si) представляет собой основной материал микроэлектронной технологии. На базе с-Si выпускаются разнообразные полупроводниковые приборы от дискретных диодов и транзисторов до сверхсложных интегральных схем и процессоров.

Электронные свойства кремния можно изменить посредством формирования на его основе наноструктур – пространственно разделенных кремниевых участков с размерами в несколько нанометров. В этом случае носители заряда (электроны и дырки) приобретают дополнительную энергию вследствие квантового размерного эффекта.

Пористый кремний (ПК) представляет собой нанокристаллический остов, пронизанный сеткой из пор, где квантовые эффекты играют фундаментальную роль. Поэтому ПК можно рассматривать как квантовую губку, и как губка он может пропитываться различными химическими веществами. ПК обладает уникальными физическими свойствами и, в принципе, совместим с кремниевой технологией в микроэлектронике.

В последние несколько лет было показано, что ПК, полученный электролитическим травлением кристаллического кремния, может рассматриваться в качестве перспективного оптоэлектронного материала. Заманчивые перспективы использования этого материала обусловили значительный интерес к нему промышленных фирм и исследовательских лабораторий. Ведутся интенсивные исследования свойств ПК и приборных структур на его основе, однако многие свойства ПК остаются не вполне ясными.

Минимальные размеры сечения кремниевых нитей и их изолированных участков (кластеров) в пористом слое составляют, по данным электронной микроскопии, единицы нанометров. Пористый кремний обычно формируется как слой на поверхности пластины с-Si, что очень важно для

использования в микроэлектронике. ПК характеризуется очень большой внутренней поверхностью ($\approx 500 \text{ м}^2/\text{см}^3$). Она пассивирована, однако, остается химически высоко активной, что является существенной особенностью ПК.

Огромная внутренняя поверхность ПК существенно влияет на его свойства. Эти особенности ведут к успехам и неудачам практического использования ПК при решении различных задач. Разрабатываются многие возможные применения квантовому ограничению (например, светоизлучающие диоды), высокой химической активности его поверхности (газовые сенсоры). Использование ПК в коммерческих устройствах основывается на применении квантовой природы этих губок. Беспорядочное распределение нанокристаллов по размерам, взаимодействие с окружающей средой и непрерывно меняющийся состав поверхности затрудняет практическое использование ПК. Его огромная и активная внутренняя поверхность подвергается воздействию окружающей среды и свойства ПК со временем изменяются (эффект старения).

Вместе с тем эффект старения изучен недостаточно. Поэтому одной из задач, которой посвящено настоящее исследование, является выяснение изменения его химических и физических свойств под воздействием окружающей среды: воздуха и паров воды.

Интересно исследование воды, заключенной в твердотельной матрице пор ПК. Несмотря на то, что ПК часто контактирует с водой (например, в процессе образования, во время анодного окисления, при электролюминесценции в жидкой фазе, в процессе высушивания замерзанием и др.), механизм взаимодействия воды с ПК выяснен далеко не полностью. Особенно неясным остается вопрос о влиянии фазового перехода вода–лед на свойства пористого кремния с адсорбированной водой.

Свойства воды, заключенной в пористых материалах, существенно отличаются от свойств «объемной» воды. Например, температура фазового перехода вода–лед воды, адсорбированной в слоях ПК, понижена по

сравнению с «объемной» водой. Снижение температуры фазового перехода в микрокапиллярах твердотельных матриц ранее регистрировалось методами калориметрии, ядерного магнитного резонанса и дифракции нейтронов. Однако проблеме электрического транспорта в системе пористый кремний–адсорбированная вода в той области температур, где возможен фазовый переход вода–лед, не уделялось в литературе должного внимания. Вместе с тем известно, что электрический транспорт в жидкой и замерзшей воде отличается от электрического транспорта в «объемной» воде.

Изучение электрического транспорта в системе пористая твердотельная матрица–адсорбированная вода, с одной стороны, позволило бы получить новую информацию о механизме протонной проводимости в дисперсных системах, а с другой – разработать новый метод регистрации фазового перехода, который можно использовать в микрообъектах (в отличие от всех перечисленных выше).

Основная задача работы

Исследование особенностей электропереноса в пористом кремнии и окисленном пористом кремнии с адсорбированной водой в области температур вблизи фазового перехода вода–лед в зависимости от состояния поверхности пористого слоя. Для этого необходимо знать, что происходит с поверхностью ПК при воздействии воздуха и паров воды, а также каковы закономерности токопереноса через систему ПК–адсорбированная вода.

Для решения основной задачи было необходимо:

1. Исследовать изменения состояния поверхности слоя ПК при длительном воздействии воздуха и паров воды спектроскопическими методами.
2. Исследовать кинетику изменения электропроводности твердотельной матрицы при адсорбции и десорбции воды в пористом кремнии и пористом окисленном кремнии.

3. Изучить электроперенос в микрокапиллярах систем ПК–H₂O, ОПК–H₂O и плотно упакованных частиц SiO₂ с адсорбированной водой в области температур вблизи фазового перехода вода–лед.
4. Исследовать изменение проводимости систем Me–ПК–Si и Me–ОПК–Si вблизи фазового перехода вода–лед в зависимости от состояния гидратного покрова поверхности пористого слоя.

Научная новизна работы

1. Впервые обнаружено резкое (на один–два порядка) изменение проводимости системы ПК–адсорбированная вода в области температур вблизи фазового перехода вода–лед в микрокапиллярах систем Si–ПК–Me, Si–ОПК–Me и плотно упакованных частиц SiO₂.
2. Впервые выявлена корреляция между изменением состояния поверхности ПК и электропереносом в системе ПК–адсорбированная вода в процессе длительного воздействия воздуха и паров воды.
3. Впервые исследована зависимость от температуры проводимости воды, заключенной в микрокапилляры твердотельной матрицы, при различных состояниях поверхности пор. Обнаружено, что скачок проводимости, связанный с фазовым переходом лед–вода, для пористой структуры зависит от степени гидратации поверхности пористого слоя.
4. Установлено, что скачок проводимости системы Si–ПК(H₂O)–Me в области фазового перехода лед–вода не связан с необратимой деформацией достаточно хрупкой структуры пористого кремния при фазовом переходе лед–вода.
5. Впервые обнаружено, что при длительном выдерживании структуры Si–ПК–Me в парах воды изменяется соотношение электронной и дырочной составляющих тока, протекающего через эту структуру.

Практическая ценность работы состоит в новом предложенном методе регистрации фазового перехода лед–вода по проводимости, который

может быть использован для определения среднего размера пор в твердотельной матрице, а при дальнейшем развитии и для вычисления функции распределения пор по радиусам. Кроме того, полученные в настоящей работе данные по влиянию окружающей среды на поверхностные свойства слоя ПК, могут быть использованы при разработке химических сенсоров, элементов оптоэлектроники на базе пористого кремния.

Положения, выносимые на защиту

1. Впервые обнаруженный эффект резкого (на один–два порядка) изменения проводимости системы ПК–адсорбированная вода в области температур вблизи фазового перехода вода–лед.
2. Новые данные, выявляющие корреляцию между изменением состояния поверхности ПК и электропереносом в системе ПК–адсорбированная вода в процессе длительного воздействия воздуха и паров воды.
3. Новую информацию о зависимости от температуры проводимости воды, заключенной в микрокапилляры твердотельной матрицы, при различных состояниях гидратного покрова поверхности пор.
4. Новые данные о зависимости скачка проводимости в области фазового перехода лед–вода от степени гидратации поверхности пористого слоя.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на Всероссийской конференции «Физические проблемы экологии 99», Москва, 1999; VI, VII, X Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Казань, «Яльчик-99, 1999, «Яльчик-2000», 2000, «Яльчик-03», 2003; II Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов, 1999; II and IV International Conference «Porous Semiconductors - Science and Technology» «PSST-2000» Madrid, Spain, 2000, «PSST-2004» Cullera-Valencia, Spain, 2004; VII Международной конференции студентов и аспирантов по

фундаментальным наукам «Ломоносов-2000», Москва, 2000; VI и X Международной конференции «Физика диэлектриков», «Диэлектрики-2000», Санкт-Петербург, 2000, «Диэлектрики-2004», Санкт-Петербург, 2004. По материалам диссертации опубликовано 4 печатные работы.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих в себя: обзор литературы, методику эксперимента, в которую входят описание материалов и методов, результаты собственных исследований и их обсуждение; выводов, списка цитируемой литературы, включающего 148 источника отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 4 таблицы и 51 рисунок.

Личный вклад

Все приведенные в диссертации результаты получены при непосредственном участии автора.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дается общая характеристика работы, обосновывается актуальность исследуемой темы, формулируются основные задачи и цели исследования, излагается научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

Первая глава представляет собой обзор литературы по теме диссертационной работы. В главе кратко изложены методы получения пористого кремния. Рассмотрены электрохимические процессы, происходящие на границе кремний/электролит при получении пористого слоя. Приведены современные модели формирования пор. Подробно рассмотрены и проанализированы условия формирования пор и факторы, влияющие на процесс образования микроструктуры пористого слоя.

Описаны структурные свойства пористого кремния. Обсуждается химический состав свежеприготовленного слоя пористого кремния, а также влияние окружающей среды на процессы старения структур. Кроме того, рассматриваются транспортные свойства пористого кремния. Особое внимание уделено фазовому переходу вода–лед для воды, заключенной в твердотельную матрицу пористого кремния.

Вторая глава посвящена методике эксперимента. Приведено подробное описание условий получения всех использованных структур, даны основные параметры исследованных образцов. Рассмотрено устройство вакуумно-адсорбционной установки, на которой проводились исследования образцов. Приведено описание методик измерения статических ВАХ структур. Подробно рассмотрен метод записи спектров ИК поглощения в слое ПК с помощью двулучевого ИК спектрометра. Дано описание метода получения импедансных характеристик структур. Приведены технические характеристики установок.

В третьей главе представлены основные экспериментальные данные, полученные в рамках диссертационной работы, и их обсуждение.

Анализ литературы показал, что до сих пор не установлена корреляция между химическими процессами, происходящими на поверхности ПК при его «старении» на воздухе и в парах воды, и изменениями в механизмах зарядового транспорта по слою ПК. Установление такой корреляции важно как для выяснения механизмов проводимости в пористом кремнии, так и для решения практических проблем химической сенсорики.

На рис. 1 представлена серия ВАХ системы Si–ПК–Me, снятых в вакууме и после выдерживания в насыщенных парах воды в течение 2-5 суток. Видно, что в исходном состоянии проводимость системы в вакууме очень мала.

Заметные изменения проводимости начинают происходить после напуска в рабочую ячейку насыщенных паров воды. Взаимодействие поверхности ПК с парами воды в течение 10-12 часов приводит к резкому

увеличению тока через структуру в области отрицательных напряжений, приложенных к металлическому электроду. Это означает, что фактором, ограничивающим протекание тока в «прямом» направлении, является инжекция дырок из кремния в слой ПК.

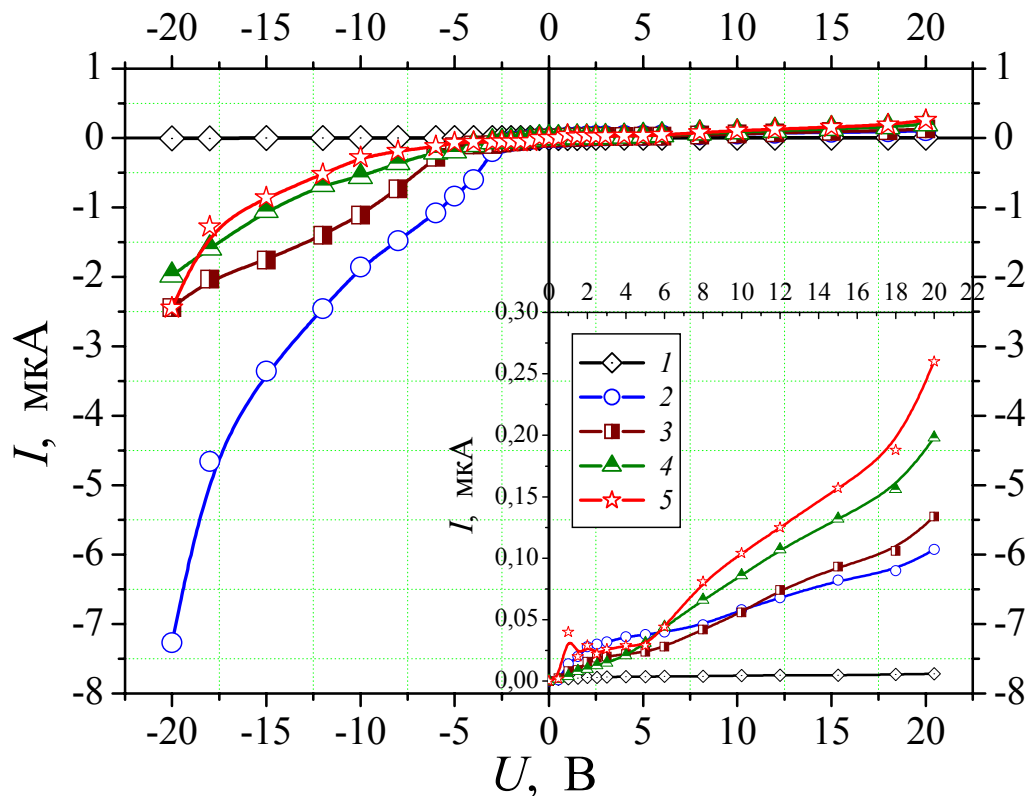


Рис. 1. ВАХ структуры кремний-ПК-металл в вакууме (1) и после выдерживания в насыщенных парах воды в течение 1 (2), 2 (3), 4 (4) и 5 (5) суток. Толщина пористого слоя 7 мкм.

После того, как носители заряда инжектированы в слой ПК, их дальнейший перенос по этому слою происходит по перколяционно-туннельному механизму. В тех случаях, когда проводящие перколяционные пути через всю толщу ПК отсутствуют, слой ПК является изолирующим. Именно эта ситуация реализуется в системе Si-ПК-Me в исходном состоянии (до адсорбции паров воды). После взаимодействия насыщенных паров воды с гидрофобной поверхностью ПК в течение нескольких часов на

границе Me–ПК и в нанопорах ПК образуются отдельные микрокапли воды, которые формируют новые возможные пути перколяции по слою ПК.

Центрами зарождения микрокапель воды на поверхности ПК являются наиболее гидрофильные участки поверхности, на которых уже начали происходить процессы окисления и гидратации. При более длительном взаимодействии микрокапель воды с поверхностью ПК происходит дальнейший рост толщины окисной прослойки между отдельными нанокластерами кремния, а также между металлическим электродом и ПК. Это приводит к постепенному уменьшению прямого тока при выдерживании структуры кремний-ПК-металл в парах воды в течение 2-5 суток (см. рис. 1).

Монотонный рост «обратного» тока через структуру Si–ПК–Me со временем пребывания ее в парах воды обусловлен инжекцией электронов в слой ПК из кремния. При длительном выдерживании структуры в парах воды происходит постепенное накопление положительного заряда на границе Si–ПК, что приводит к снижению потенциального барьера для электронов на этой границе.

После 20 суток взаимодействия с водой, как это следует из данных ИК-спектроскопии, наночастицы кремния полностью покрыты гидратированным оксидом. Адсорбированные молекулы воды на такой гидрофильной поверхности образуют полимолекулярную пленку, по которой легко осуществляется «сквозной» протонный перенос заряда. Соответственно, в слое ПК формируется большое количество новых путей протекания заряда, и токи через структуру Si–ПК–Me как в прямом, так и в обратном направлениях увеличиваются многократно (рис. 2).

В условиях, когда в слое ПК сформировано достаточно много путей эффективного перколяционного транспорта носителей заряда, ВАХ структур кремний–ПК–металл сильно нелинейны даже для образцов с толстыми слоями ПК. При этом основным, ограничивающим проводимость системы фактором, является инжекция носителей заряда в пленку ПК из контактов.

При полном заполнении микрокапилляров адсорбированной водой становится возможным чисто протонный перенос заряда по сетке водородно-связанных молекул воды без прямого участия пористой твердотельной матрицы. На это указывает почти симметричный характер ВАХ исследуемой структуры после многосуточного взаимодействия с насыщенными парами воды (см. рис. 2, кривая 3).

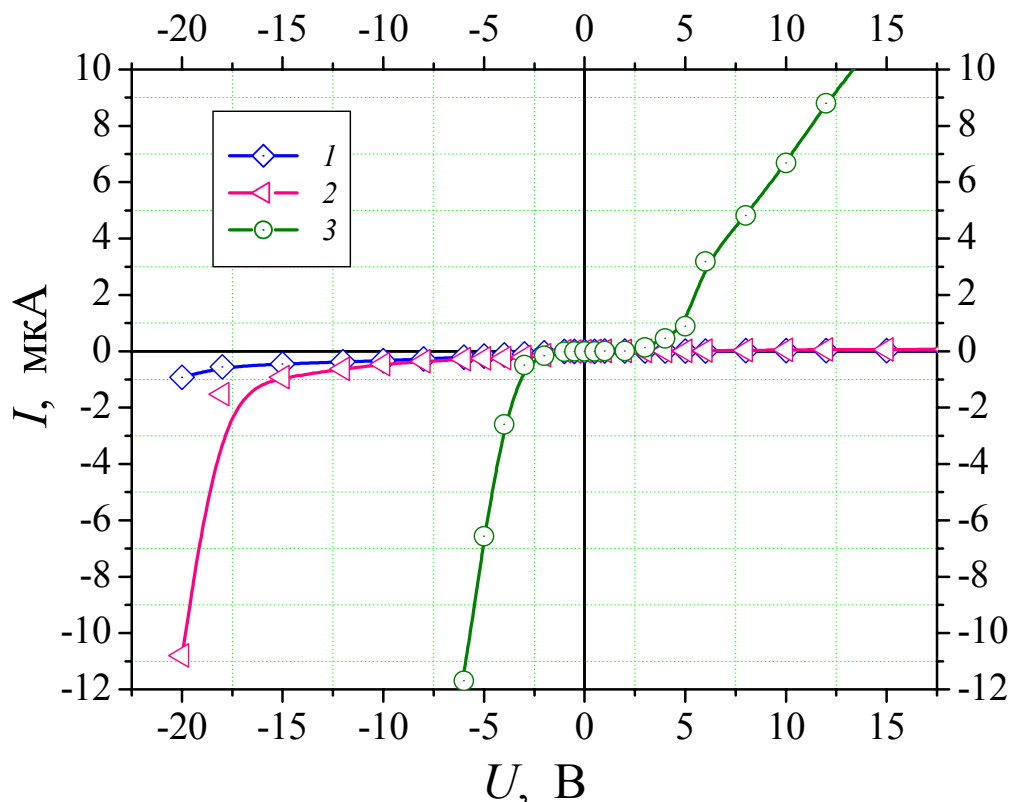


Рис. 2. Эволюция ВАХ структуры кремний-ПК-металл при длительном выдерживании в парах воды. Толщина пористого слоя 7 мкм. 1 – исходная ВАХ в вакууме; 2, 3 – после выдерживания структуры в насыщенных парах воды в течение 6 и 22 суток, соответственно.

В результате исследования кинетики изменения электропроводности при адсорбции паров воды системы плотно упакованных частиц SiO_2 и системы Si-ПК-Me выявлено, что темп заполнения микрокапилляров молекулами воды определяется скоростью их поверхностной диффузии по системе близко расположенных гидроксильных групп. Кинетические кривые

изменения проводимости микропористых адсорбентов при откачке паров воды из экспериментальной ячейки условно могут быть разделены на два участка: на первом происходит достаточно быстрое (за 1-2 минуты) уменьшение проводимости в несколько раз, а на втором – медленное дальнейшее снижение проводимости. Первая (быстрая) стадия связана с десорбцией воды из «горлышек» заполненных водой капилляров. Вторая (медленная) стадия процесса соответствует диффузионному переносу молекул воды по стенкам капилляров с последующим выходом их в газовую фазу.

По изменению проводимости микропористой твердотельной матрицы при медленном повышении относительного давления паров воды, можно проследить, как постепенно происходит заполнение все более широких капилляров и, соответственно, получить информацию о размерах микропор в

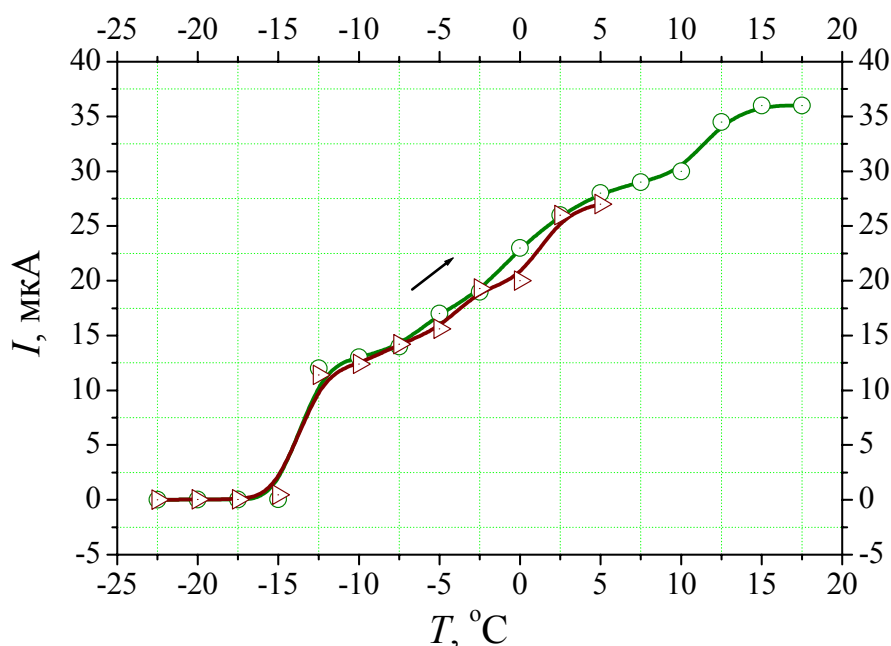


Рис. 3. Зависимость тока через структуру кремний–ПК(H_2O)–металл с адсорбированной водой при постепенном повышении температуры. Толщина пористого слоя 7 мкм. Напряжение на металлическом электроде $V_g = +10\text{В}$. Структура находилась в парах воды ($P/P_s = 1$) в течение 1 суток. Разные точки – два последовательных эксперимента.

адсорбенте. При $P/P_s \geq 0,6 \div 0,7$ наблюдается «насыщение» величины тока через структуру. Это соответствует радиусам пор $r \approx 2-3$ нм.

Далее рассматриваются особенности электропереноса системы Si–ПК(H₂O)–Me в области температур вблизи фазового перехода вода–лед (рис. 3). При медленном нагревании экспериментальной ячейки в области температур от -12°C до -15°C проводимость системы Si–ПК(H₂O)–металл достаточно резко возрастает приблизительно на порядок. Скачок проводимости связан с плавлением кристалликов льда в микрокапиллярах. Он свидетельствует об увеличении эффективной подвижности протонов из-за появления дополнительных степеней свободы молекул воды при таянии льда и формировании новых траекторий переноса протонов по системе водородно-связанных молекул H₂O.

В ходе выполнения диссертационной работы удалось выяснить, что скачок проводимости системы Si–ПК(H₂O)–металл не связан с необратимой деформацией достаточно хрупкой структуры пористого кремния при фазовом переходе лед–вода, пористый слой не разрушается под действием льда.

Для дальнейшего изучения процессов, происходящих в твердотельной матрице с адсорбированной водой в области температур вблизи фазового перехода вода–лед, было необходимо получить информацию о проводимости системы Si–ОПК(H₂O)–Me (рис. 4). Ток через структуру кремний–ОПК(H₂O)–металл практически полностью обусловлен протонным транспортом по системе водородно-связанных в нанопорах оксида молекул воды и потому значительно меньше, чем через систему Si–ПК(H₂O)–металл. При медленном нагревании образца наблюдается достаточно резкое возрастание проводимости структуры Si–ОПК(H₂O)–Me при температуре от -5°C до -10°C . Некоторый сдвиг температуры для структуры кремний–ОПК(H₂O)–металл, при которой регистрируется скачок проводимости (по сравнению с системой Si–ПК(H₂O)–металл), по-видимому, связан с влиянием состояния стенок нанопор на температуру

фазового перехода лед–вода. Поверхность нанопор ПК покрыта гидридными группами и проявляет гидрофобные свойства, тогда как поверхность пор ОПК частично гидратирована, и потому ее свойства приближаются к гидрофильным. Сдвиг температуры фазового перехода вода–лед в адсорбционных слоях на гидрофильных поверхностях меньше, чем на гидрофобных.

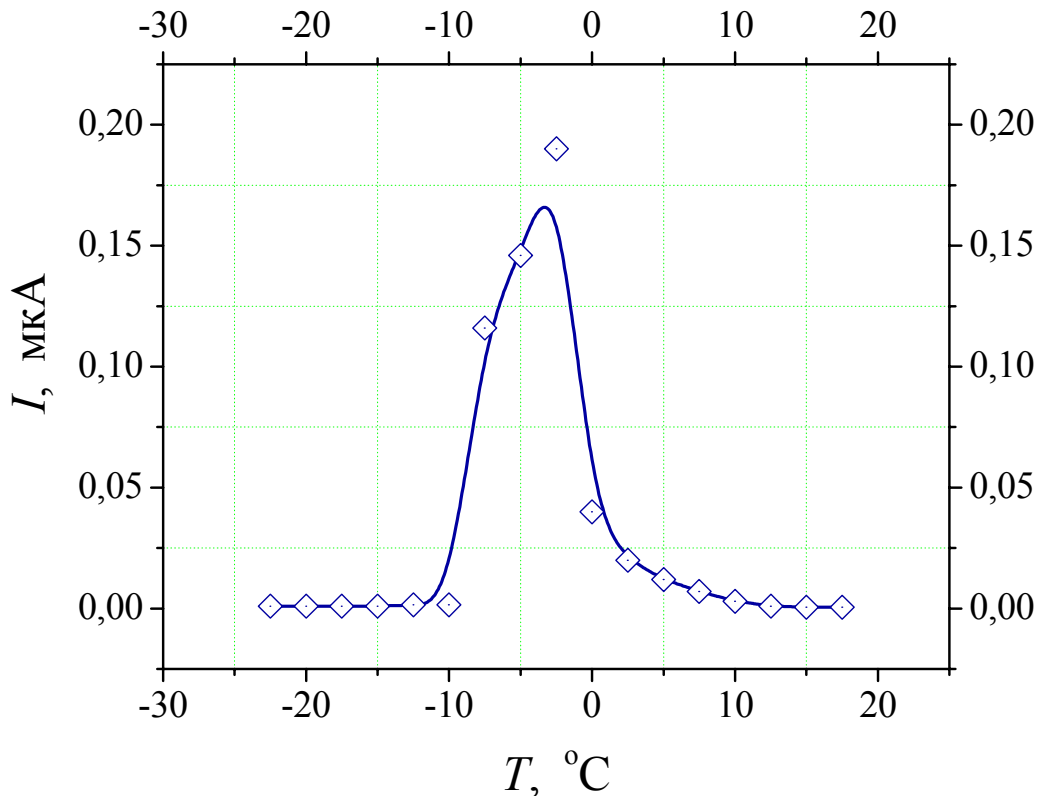


Рис. 4. Зависимость тока через структуру кремний–ОПК(H₂O)–металл от температуры. Толщина слоя ОПК 30 мкм, $P/P_s = 0,8$. Напряжение на металлическом электроде $V_g = +10$ В.

Весьма неожиданным представляется уменьшение проводимости структуры Si–ОПК(H₂O)–Me при дальнейшем возрастании температуры выше $-3^{\circ}\text{C} \div -2^{\circ}\text{C}$. Не исключено, что немонотонный характер изменения тока через структуру Si–ОПК(H₂O)–Me при постепенном ее нагревании связан с двумерной гексагональной структурой льда в нанопорах ОПК. Такой лед ведет себя необычным образом – жидкость при его плавлении

занимает больший объем. 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 внутренней поверхности пор нанокапилляры воды разбиваются на отдельные капли, что сопровождается уменьшением проводимости образца.

По мере воздействия паров воды на исследуемые структуры поверхность пористого слоя гидратируется и становится более гидрофильной. В результате пик изменения величины обратного тока уменьшается. Таким образом, по проводимости системы можно судить о состоянии поверхности пористого слоя, что можно использовать при анализе состояния поверхности этой структуры.

Кроме того, получены данные по проводимости системы плотно упакованных частиц SiO_2 в области температур вблизи фазового перехода вода–лед. Было показано, что температурная зависимость проводимости воды, сконденсированной в микропустотах спрессованных микрочастиц SiO_2 значительно более плавная, чем для системы пористый кремний–вода. Мы это связываем с более широким распределением заполненных водой микрокапилляров по размерам. Сильные изменения проводимости системы SiO_2 – вода при постепенном повышении температуры происходят в области температур от -13°C до 0°C . Это соответствует присутствию в таблетке из спрессованных микрочастиц SiO_2 капилляров диаметром от нескольких нанометров до $\sim 10\div 20$ нм и более. По-видимому, при длительном выдерживании в парах воды на поверхности таблетки формируется достаточно толстая пленка физически сорбированной воды, в которой

фазовый переход происходит при 0°C. Эта пленка частично «шунтирует» зарядовый транспорт по порам в «объеме» таблетки.

В ряде случаев фазовый переход вода – лед сопровождался немонотонными изменениями проводимости системы нанопористая матрица – H₂O, которые обусловлены неоднородной гидратацией внутренней поверхности микрокапилляров. Такая неоднородность приводит к дроблению отдельных капель воды на более мелкие, в результате чего проводимость системы падает.

Кроме того, в диссертационной работе исследовалось изменение состояния поверхности ПК под воздействием воздуха и паров воды. Исследование поверхности свежетравленного ПК показало, что она практически полностью покрыта группами SiH_x (x=1, 2, 3). Характерные для окисленного состояния кремния полосы поглощения в областях 400–500 и 1000–1200 см⁻¹ (рис. 5, а) и вблизи 2250 см⁻¹ в ИК–спектре полностью отсутствуют. Однако даже кратковременное (порядка часа) выдерживание структур кремний–ПК на воздухе приводит к появлению в ИК–спектрах слабого поглощения, связанного с возбуждением валентных колебаний Si–O. Кроме того, поверхность свежеприготовленных образцов гидрофобна – в ИК–спектрах ПК отсутствует полоса поглощения, соответствующая гидроксильным группам (диапазон 3000-3800 см⁻¹) (рис. 5, б).

В результате исследования воздействия воздуха на поверхность ПК в течение нескольких суток было показано, что происходит уменьшение поглощения от SiH₂-, и SiH₃- групп и появляется пик, соответствующий одиночным SiH-группам. Процесс удаления «избыточного» водорода с поверхности ПК сопровождается постепенным окислением поверхности. Одновременно начинает расти поглощение в области, характерной для гидроксильных групп. Таким образом, при взаимодействии поверхности ПК с воздухом при атмосферном давлении в течение нескольких суток происходит постепенная деградация поверхности, и на ней появляются отдельные фрагменты оксида кремния.

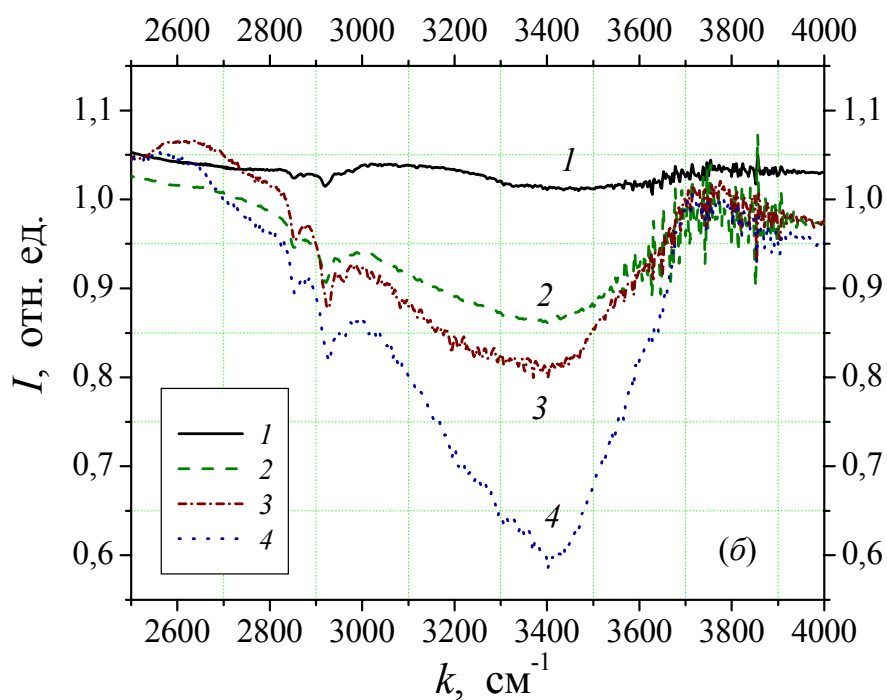
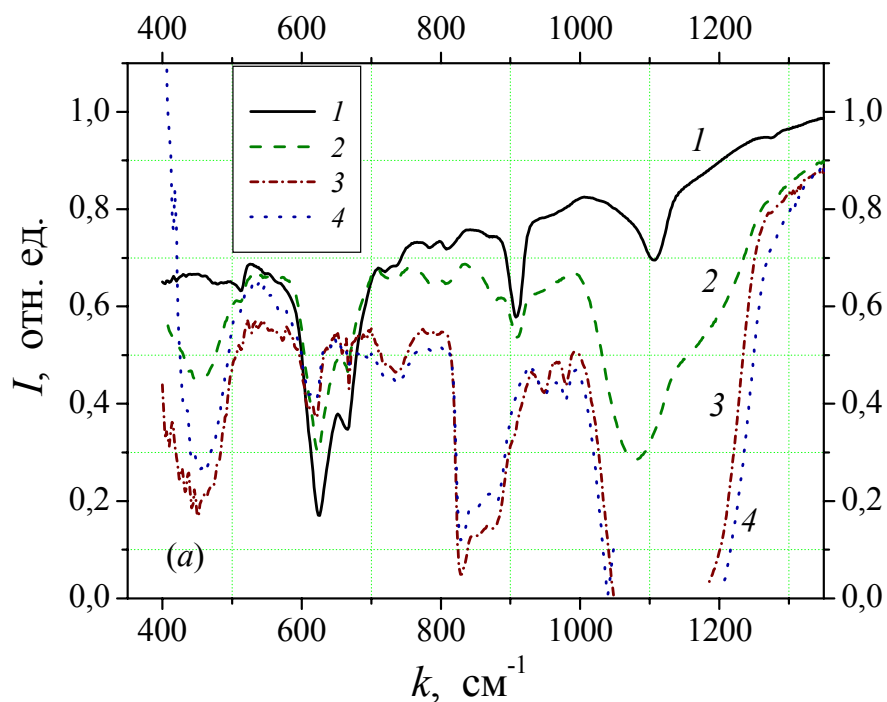


Рис. 5. ИК спектры поглощения структуры кремний-ПК (а) в диапазоне 400–1350 cm^{-1} ; (б) в диапазоне 2500–4000 cm^{-1} . Толщина пористого слоя 7 мкм. 1 – свежеприготовленный образец на воздухе; 2 – после 5 суток выдерживания на воздухе; 3 – после 6 суток воздействия насыщенных паров воды; 4 – после 22 суток воздействия насыщенных паров воды.

Наиболее сильные изменения ИК-спектров поглощения ПК наблюдались при взаимодействии поверхности ПК с насыщенными парами воды. Воздействие паров воды в течение 5-6 суток приводит к формированию на поверхности ПК протяженных сильно окисленных участков. Быстрое окисление ПК в насыщенных парах воды сопровождается постепенной гидратацией поверхности. При длительном выдерживании слоев ПК в парах воды (20 суток и более) происходит дальнейшая, более полная гидратация окисленной поверхности ПК, которая постепенно становится все более гидрофильной.

Таким образом, результаты исследования воздействия воздуха и паров воды на поверхность ПК в широком диапазоне времен показало, что стабилизация химического состава поверхности нанопор ПК при длительном взаимодействии с воздухом и парами воды происходит в две стадии: на первой стадии (несколько суток) гидридный покров постепенно заменяется достаточно плотным окисным слоем, на второй (десятки суток) – окисный слой медленно гидратируется, и поверхность пор становится гидрофильной.

Наконец, для получения информации о процессах, происходящих в системах пористый кремний–адсорбированная вода в области температур вблизи фазового перехода вода–лед, проводилось исследование зависимости проводимости системы Si–ПК–Me от времени выдерживания в парах воды в области фазового перехода вода–лед. Исследование воздействия паров воды на структуру Si–ПК–Me выявило, что при достаточно кратковременном выдерживании ПК в насыщенных парах воды (не более 1-2 суток) поверхность микропор остается, в основном, гидрофобной, и на ней формируются отдельные микрокапли воды. В этом случае фазовый переход вода–лед происходит в области температур $T_0 \approx -(12-13)^\circ\text{C}$, который мы регистрируем по проводимости системы Si–ПК–Me (см. рис. 3). Дальнейшее выдерживание ПК в парах воды приводит к постепенному окислению, а затем и гидратации поверхности микрокапилляров. Температура фазового

перехода в таких более крупных каплях воды понижена уже меньше, чем в микрокаплях. Зависимость тока через слой ПК от температуры становится значительно более плавной уже через 5 суток воздействия насыщенных паров воды. Наконец, после длительного взаимодействия ПК с парами воды (42 и более суток) вся поверхность ПК покрыта плотным слоем гидратированного оксида, и характер зависимости проводимости пористого слоя от температуры становится таким же, как для системы, содержащей окисленный слой ПК, Si–ОПК–Ме (см. рис. 4).

Основные результаты и выводы

1. Показано, что из данных по изменению проводимости микропористой твердотельной матрицы в парах воды при медленном повышении относительного давления паров воды можно получить информацию о постепенном заполнении все более широких микрокапилляров. Обнаружено, что «насыщение» величины тока через структуру наблюдается при $P/P_s \geq 0,6 \div 0,7$. Из полученных данных сделан вывод о том, что радиус нанопор в исследованных образцах пористого кремния составляет $r \approx 2-3$ нм.
2. Обнаружено, что в области температур от -12°C до -15°C проводимость системы кремний–пористый кремний с адсорбированной водой–металл при постепенном повышении температуры достаточно резко возрастает приблизительно на порядок. Скачок проводимости связан с плавлением кристалликов льда в микрокапиллярах в процессе фазового перехода лед–вода. Такая величина понижения температуры фазового перехода лед–вода соответствует размерам микропор 2-3 нм, что согласуется с данными, полученными другими методами.
3. Установлено, что скачок проводимости системы кремний–пористый кремний с адсорбированной водой–металл в области фазового перехода лед–вода не связан с необратимой деформацией достаточно хрупкой структуры пористого кремния при фазовом переходе лед–вода. Показано,

что пористый слой не разрушается под действием льда. Скачок проводимости свидетельствует об увеличении эффективной подвижности протонов из-за появления дополнительных степеней свободы молекул воды при таянии льда и формировании новых траекторий переноса протонов по системе водородно-связанных молекул H_2O .

4. Обнаружено, что скачок проводимости, связанный с фазовым переходом лед–вода, для структуры кремний–окисленный пористый кремний с адсорбированной водой–металл наблюдается при более высоких температурах по сравнению с системой кремний–пористый кремний с адсорбированной водой–металл. Величина сдвига температуры составляет $\approx 5^\circ$. Различия температур, при которых происходит фазовый переход лед–вода для этих систем, мы связываем с разной степенью гидратации поверхности стенок нанопор. Сдвиг температуры фазового перехода лед–вода в адсорбционных слоях на гидрофильных поверхностях меньше, чем на гидрофобных.
5. Из зависимости температуры фазового перехода лед–вода от размеров микрокапилляров следует, что для таблетки из спрессованных наночастиц SiO_2 диаметром 0,011 мкм с адсорбированной водой область изменения проводимости, которую можно отнести к протеканию фазового перехода лед–вода, значительно шире (от $-13^\circ C$ до $0^\circ C$), чем для системы нанопористый кремний–вода. Это обусловлено более широким распределением заполненных водой микрокапилляров по размерам (от 2-3 нм до $\sim 10 \div 20$ нм).
6. Проведено систематическое исследование влияния длительного воздействия паров воды на изменение проводимости системы плотно упакованных частиц SiO_2 в области фазового перехода лед–вода в микрокапиллярах. Обнаружено, что при длительной гидратации зависимость проводимости от температуры становится немонотонной. Это объясняется спецификой плавления льда в тонких капиллярах пористой матрицы.

7. В результате исследования методом ИК-спектроскопии длительного воздействия воздуха и паров воды на поверхность ПК показано, что стабилизация химического состава поверхности нанопор ПК при взаимодействии с воздухом и парами воды происходит в две стадии. На первой стадии (несколько суток) происходит процесс удаления «избыточного» водорода с поверхности ПК, гидридный покров постепенно заменяется достаточно плотным окисным слоем, происходит постепенная деградация поверхности, и на ней появляются отдельные фрагменты оксида кремния. На второй стадии (десятки суток) окисный слой медленно гидратируется и поверхность пор становится гидрофильной.
8. Обнаружено, что соотношение электронной и дырочной составляющих тока, протекающего через систему кремний–пористый кремний–металл при длительном выдерживании в парах воды, изменяется. Электронная составляющая тока увеличивается, а дырочная – уменьшается. Этот эффект связан с накоплением положительно заряженных донорных электронных состояний на границе Si–ПК.
9. Установлено, что характер зарядового транспорта по слою ПК коррелирует с состоянием поверхности нанопор. На начальной стадии взаимодействия ПК с парами воды формируются новые пути туннельно-перколяционного транспорта по системе нанокристаллов кремния с адсорбированными микрокластерами воды. При длительном выдерживании ПК в насыщенных парах воды адсорбированные молекулы H_2O на гидрофильной поверхности нанопор образуют сплошную полимолекулярную пленку, по которой осуществляется «сквозной» протонный перенос заряда. В слое ПК формируется большое количество новых путей протекания заряда и токи через структуру кремний–пористый кремний–металл увеличиваются многократно.
10. Обнаружено, что в условиях, когда в слое ПК сформировано достаточно много путей эффективного перколяционного транспорта носителей

заряда, ВАХ структур кремний-ПК-металл сильно нелинейны даже для образцов с толстыми слоями ПК. Из этого следует, что основным, ограничивающим проводимость системы, фактором является инжекция носителей заряда в пленку ПК из контактов.

Список публикаций по теме диссертационной работы

1. *Демидович В.М., Демидович Г.Б., Козлов С.Н., Лукьянова Е.Н., Петров А.А.* «Преобразователь «молекулярных сигналов» для систем мониторинга на базе кремния» // Тезисы докладов на Всероссийской конференции «Физические проблемы экологии 99», С. 160-161, 18-21 января 1999 г., Москва.
2. *Лукьянова Е.Н., Козлов С.Н., Петров А.А., Демидович В.М., Демидович Г.Б.* «Состояние молекулярной системы и зарядовый транспорт в нанопорах диэлектрика» // Тезисы докладов на VI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» «Яльчик-99», С. 103, 22-27 июня 1999 г., Москва-Казань-Йошкар-Ола.
3. *Лукьянова Е.Н., Козлов С.Н., Петров А.А., Демидович В.М., Демидович Г.Б.* «Состояние молекулярной системы и зарядовый транспорт в нанопорах диэлектрика» // Материалы VI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» «Яльчик-99», С. 146-149, 22-27 июня 1999 г., Москва-Казань-Йошкар-Ола.
4. *Лукьянова Е.Н., Козлов С.Н.* «Молекулярный и ионный транспорт в системе вода-нанопористый диэлектрик» // Тезисы докладов на II Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», С. 159, 2-4 сентября 1999 г., Саратов.
5. *Demidovich V.M., Demidovich G.B., Kozlov S.N., Lukyanova E.N.* «Electrical transport in the porous silicon-water and oxidized porous silicon-water systems in the vicinity of the water-ice phase transition» //

Materials of the 2-nd International conference «Porous Semiconductors - science and technology» «Porous Semiconductors-2000» Madrid, Spain, 12-17 March 2000, P. 64-65.

6. *Лукьянова Е.Н.* «Зарядовый транспорт в системе нанопористая твердотельная матрица-вода» // Тезисы докладов на VII Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2000», С. 25-26, 9-13 апреля 2000 г., Москва.
7. *Лукьянова Е.Н., Петров А.А., Демидович В.М., Демидович Г.Б., Козлов С.Н.* «Влияние фазового перехода вода-лед на импеданс системы нанопористый диэлектрик-вода» // Тезисы докладов на 7 Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», С. 39-40, 19-24 июня 2000 г., Москва-Казань-Йошкар-Ола.
8. *Лукьянова Е.Н., Демидович В.М., Демидович Г.Б., Козлов С.Н., Петров А.А.* «Влияние фазового перехода вода-лед на электроперенос в нанопористом диэлектрике с адсорбированной водой» // Тезисы докладов на Международной конференции «Диэлектрики 2000», С. 215-216, 17-22 сентября 2000 г., Санкт-Петербург.
9. *Лукьянова Е.Н., Козлов С.Н.* «Особенности электропереноса в нанопористом кремнии и оксиде кремния с адсорбированной водой» // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 11. С. 1-6.
10. *Лукьянова Е.Н., Козлов С.Н., Ефимова А.И., Демидович Г.Б.* «Динамика взаимодействия молекул воды с пористым кремнием» // Тезисы докладов на X Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», С. 177, 30 июня – 4 июля 2003 г., Москва-Казань-Йошкар-Ола-Уфа.
11. *Лукьянова Е.Н., Козлов С.Н., Ефимова А.И., Демидович Г.Б.* «Динамика взаимодействия молекул воды с пористым кремнием» // Материалы X Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» «Яльчик-03», Выпуск X, часть 3, С. 41-44, 30 июня – 4 июля

2003 г., Москва-Казань-Йошкар-Ола-Уфа.

12. *Лукьянова Е.Н., Ефимова А.И., Козлов С.Н., Демидович Г.Б.* «Процессы «старения» пористого кремния при взаимодействии с воздухом и парами воды» // Поверхность, Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные исследования. 2003. № 9. С. 28-34.
13. *Lukeyanova E.N., Efimova A.I., Kozlov S.N., Demidovich G.B.* «Evolution of charge transport through porous silicon layer during its hydration» // Extended abstracts of the 4-th International Conference «Porous Semiconductors - science and technology», Cullera-Valencia, Spain, 14-19 March 2004, P. 394-395.
14. *Лукьянова Е.Н., Ефимова А.И., Козлов С.Н., Демидович Г.Б.* «Формирование оксида и эволюция зарядового транспорта в процессе гидратации поверхности пористого кремния» // Тезисы докладов на X Международной конференции «Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2004)», С. 35-37, 23-27 мая 2004 г., Санкт-Петербург.