

Электрофизические свойства структур диэлектрик—полупроводник на основе германия с диэлектрическим слоем полинуклеотидов и их мономерных компонент на поверхности

© А.М. Яфясов[¶], В.М. Бакулев, П.П. Коноров, В.Б. Божевольнов

Санкт-Петербургский государственный университет (физический факультет),
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

(Получена 18 апреля 2011 г. Принята к печати 29 апреля 2011 г.)

Показано, что адсорбция молекул нуклеиновых кислот и их мономерных компонент — азотистых оснований из водных растворов приводит к формированию диэлектрического слоя на поверхности германия. Сравнительно невысокие значения встроенного в диэлектрик заряда и плотности поверхностных состояний свидетельствуют о перспективности использования нуклеотидов как для формирования структур диэлектрик—полупроводник на основе германия с нанометровыми толщинами диэлектрического слоя и низкой плотностью поверхностных состояний на межфазной границе, так и для пассивации поверхности германия. Изменение электронных свойств области пространственного заряда германия при адсорбции на его поверхности нуклеотидов может быть использовано в качестве метода контроля концентрации молекул нуклеотидов в водных растворах.

1. Введение

Разработка принципов создания структур диэлектрик—полупроводник (ДП), обладающих совершенной межфазной границей (МФГ) при нанометровых толщинах диэлектрического слоя, является одним из важных направлений развития технологии современной электроники. Наряду с кремнием значительный интерес для инфракрасной (ИК) электроники представляет германий, который обладает меньшей шириной запрещенной зоны, большей величиной подвижности свободных носителей заряда и более высокой радиационной стойкостью [1].

Ранее было показано [2], что для германия, близкого к собственному, расширение диапазона поверхностных потенциалов, достигаемых в эффекте поля, может быть получено путем адсорбции органических соединений из водных электролитов. В частности, при формировании МФГ в присутствии органических кислот удалось достичь значений поверхностных потенциалов, соответствующих вырождению и размерному квантованию электронов на поверхности германиевого электрода.

В настоящей работе исследуются электрофизические свойства поверхности германия при адсорбции органических соединений ряда нуклеиновых кислот и их мономерных компонент с целью, во-первых, расширения диапазона поверхностных потенциалов, соответствующих сильному обогащению дырками области вблизи поверхности собственного германия, и, во-вторых, изучения возможности формирования устойчивого диэлектрического слоя нанометровой толщины на основе этих соединений.

2. Методика

Основой исследованных структур служил германий p -типа проводимости (удельное сопротивление

$\rho \approx 25 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с кристаллографической ориентацией поверхности (111). Анодная поляризация германия в водном растворе KCl в присутствии полинуклеотидов (poly(A), ДНК) или их мономерных компонент (азотистых оснований: аденин, тимин, урацил, цитозин и нуклеозида — аденозина) приводила к образованию устойчивых диэлектрических слоев.

Электрофизические свойства структур ДП были исследованы методом эффекта поля в системе электродит—полупроводник (ЭП) [2,3], который основан на измерениях вольт-фарадных, $C(V)$, и вольт-амперных, $I(V)$, характеристик, а также зависимости поверхностной проводимости германия (σ) от электродного потенциала (V) при поляризации германия в электролите. По результатам измерений данный метод позволяет определить величину и знак поверхностного потенциала (V_s), плотность и распределение поверхностных состояний (ПС) в запрещенной зоне полупроводника, а также оценить характеристики диэлектрического слоя, такие как отношение толщины слоя к его диэлектрической проницаемости, величина встроенного заряда и падение напряжения на диэлектрическом слое [2–5].

Вольт-фарадные характеристики измерялись с длительностью тестирующего импульса $\sim 1 \text{ мкс}$. Измерения зависимостей $\sigma(V)$ осуществлялось на гармоническом сигнале с частотой 23 Гц. Для измерения поляризации использовался динамический режим задания электродного потенциала [3].

3. Результаты и их обсуждение

Одновременно измеренные зависимости $C(V)$ (рис. 1), $I(V)$ (рис. 2) представлены для исходной системы Ge—0.15 М раствор KCl до (кривые 1, 2) и после адсорбции молекул poly(A) (кривые 3–5) при разных значениях pH раствора. Для исходной системы ЭП

[¶] E-mail: yafyasov@bk.ru

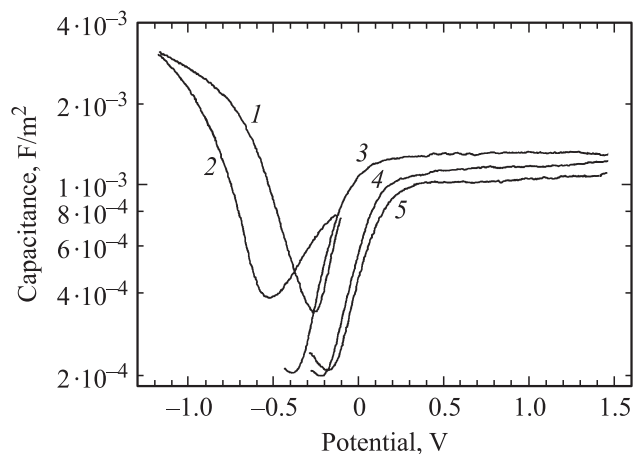


Рис. 1. Вольт-фарадные характеристики для электрода $p\text{-Ge}(111)$ ($25\text{ Ом}\cdot\text{см}$) в водном электролите 0.15 М КСл . (1, 2) — исходный электролит, $\text{pH}=6.5$, поляризация от анода к катоду (1) и от катода к аноду (2). (3–5) — электролит, содержащий 10^{-6} М poly(A) , $\text{pH}=3.5$ (3), 6.5 (4), 9.5 (5).

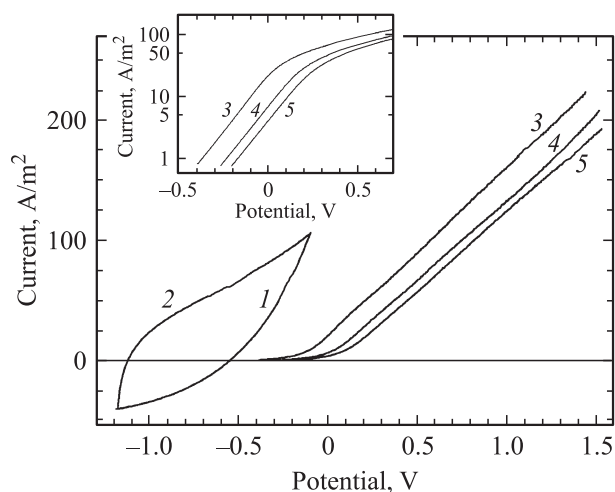


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики для электрода $p\text{-Ge}(111)$ ($25\text{ Ом}\cdot\text{см}$) в водном электролите 0.15 М КСл . Номера кривых те же, что на рис. 1. На вставке — зависимости логарифма тока от потенциала для начальных участков кривых 3–5.

на зависимости $C(V)$ наблюдаются два квазиустойчивых состояния, вызванные гидрированной (кривая 2) и гидроксидированной (кривая 1) формой поверхности Ge в водной среде [2–4]. На гидрированной поверхности в области анодных потенциалов наблюдался пологий участок, емкость которого существенно меньше емкости двойного электрического слоя Гельмгольца ($C_H \approx 16\text{ мкФ}/\text{см}^2$) [2,3]. Наличие пологого участка на зависимости $C(V)$ для гидрированной поверхности и ее отсутствие для гидроксидированной связано с пиннингом уровня Ферми высокой плотностью быстрых ПС, возникающих на МФГ при анодном растворении германия [2–4].

Введение нуклеотидов в раствор электролита приводит к исчезновению гистерезиса на зависимостях $I(V)$ и $C(V)$, их сдвигу в область положительных значений электродного потенциала (кривые 3–5 на рис. 1 и 2). Зависимость $I(V)$ (рис. 2) приобрела линейный характер, сохранив активационный характер только в области малых токов. Плотность поверхностных состояний, определенная по уменьшению значения емкости вблизи минимума зависимости $C(V)$, не превышает $N_{ss} \leq 10^{15}\text{ м}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ (кривые 1 и 4 на рис. 1), при этом в области анодных потенциалов возникла „полка“ (ср. кривую 2 и кривые 3–5 на рис. 1). Увеличение pH раствора сопровождается уменьшением как емкости в „полке“ (кривые 3–5 на рис. 1), так и плотности тока через МФГ. Сохранение линейного характера зависимости $I(V)$ при увеличении pH свидетельствует о сохранении механизма зарядопереноса через МФГ.

Уменьшение тока с одновременным появлением „полки“ емкости (кривые 3–5 на рис. 2 и 1) при адсорбции молекул нуклеиновых кислот или азотистых оснований на поверхности германия свидетельствует о формировании плотного диэлектрического слоя. Согласно теории структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) [1,5], сдвиг зависимостей $C(V)$ и $I(V)$ в область анодных потенциалов и отсутствие на них гистерезиса характерно для накопления неподвижного отрицательного заряда в диэлектрическом слое. При этом для всех исследованных нуклеиновых кислот и мономерных компонент была обнаружена зависимость величины емкости в „полке“ от концентрации молекул нуклеотидов в растворе. Пример такой зависимости для аденозина, представленной на рис. 3, показывает возможность использования изменений $C(V)$ для контроля концентрации молекул нуклеотидов в водных растворах.

В табл. 1 приведены характеристики диэлектрического слоя для структуры ДП, сформированной при адсорбции молекул poly(A) при разной величине pH раствора. Дифференциальное сопротивление МФГ (ΔR) структуры ДП оценивалось по линейному участку зависимости $I(V)$, а толщина диэлектрического слоя определялась по величине емкости в „полке“ по формуле для плоского конденсатора $C = \epsilon\epsilon_0/d$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость плотного адсорбированного слоя, ϵ_0 — электрическая постоянная, d — эффективное расстояние между обкладками конденсатора. Из табл. 1 видно, что

Таблица 1. Влияние pH раствора на электрофизические свойства межфазной границы германиевый электрод–раствор poly(A)

pH раствора	$d/\epsilon, \text{ \AA}$	$\Delta R, 10^{-3}\text{ Ом}\cdot\text{ м}^2$	$V_{\text{FB}}, \text{ В}$
3.5	3.4	7.3	−0.4
6.5	12.3	7.5	−0.2
9.5	19	7.6	0.05

Таблица 2. Электрофизические свойства межфазной границы германиевый электрод–растворы азотистых оснований

Тип раствора	$d/\varepsilon, \text{Å}$	$\Delta R, 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$	$V_{\text{FB}}, \text{В}$	$Q_{\text{FB}}, 10^{-7} \text{ Кл}$	$N_{\text{FB}}, 10^{15} \text{ м}^{-2}$
Аденин ($5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$)	10	7.3	-0.20	-1.60	1.8
Цитозин ($5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$)	30	7.6	-0.21	-1.65	2.3
Тимин ($4.8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$)	5	6.3	-0.32	-2.97	6.3
Урацил ($4.9 \cdot 10^{-4} \text{ М}$)	20	8.5	-0.22	-1.3	1.9
poly(A) ($3.4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$)	40	7.5	-0.10	-0.1	0.1
ДНК ($2.2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$)	60	6.5	-0.24	-2.55	3.5

d/ε для диэлектрического слоя зависит от pH раствора и имеет максимальное значение в щелочном растворе.

Результаты измерения поверхностной проводимости германия на примере адсорбции молекул ДНК представлены на рис. 4. Сопоставление экспериментальной, $\sigma(V)$, и теоретической, $\sigma(V_s)$, зависимостей позволило [1,5] (в предположении, что поверхностная подвижность не зависит от поверхностного потенциала) установить соответствие между значениями электродного и поверхностного потенциалов, $V_s(V)$, и таким образом оценить скачок потенциала в диэлектрике V_d . Сопоставление экспериментальных зависимостей $C(V)$ с теоретически рассчитанной (с учетом полученной зависимости $V_s(V)$) позволило установить вид энергетического распределения быстрых ПС $N_{ss}(V_s)$ в запрещенной зоне на поверхности германия (рис. 5), определить величину потенциала плоских зон (V_{FB}), а также величину и знак встроенного в диэлектрик заряда (Q_{FB}). Из рисунка видно, что при формировании диэлектрического слоя

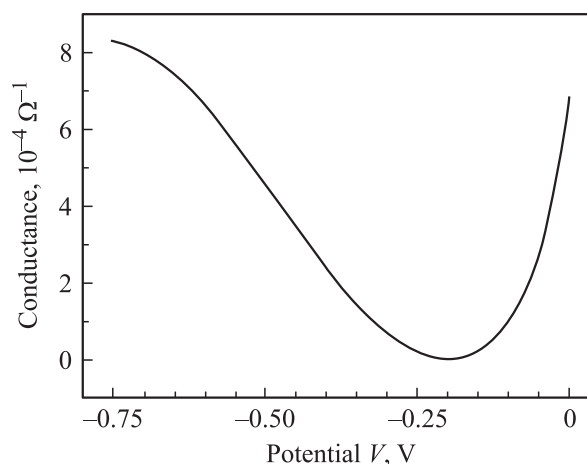


Рис. 4. Зависимость поверхностной проводимости германия с адсорбированным слоем молекул ДНК от электродного потенциала.

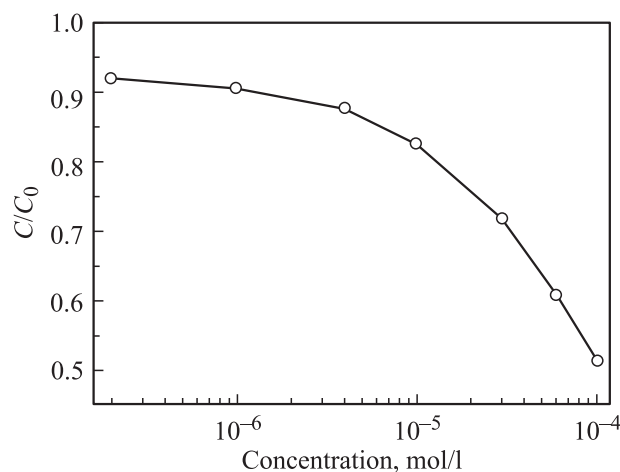


Рис. 3. Зависимость удельной емкости межфазной границы германий–электролит от концентрации молекул аденозина в растворе KCl при $V = 0.9 \text{ В}$. C_0 — величина емкости в „полке“ в отсутствие молекул аденозина в растворе 1 М KCl.

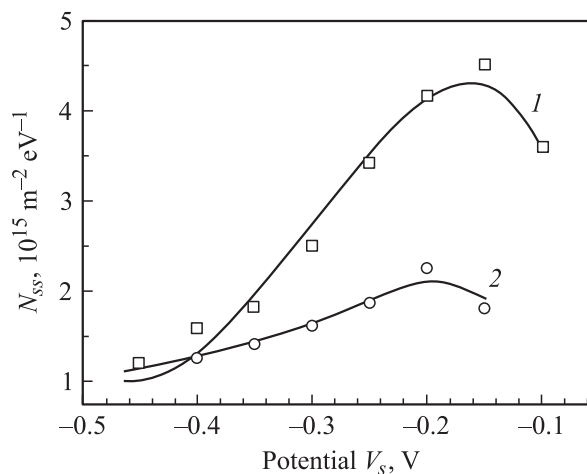


Рис. 5. Зависимость плотности быстрых поверхностных состояний от поверхностного потенциала: 1 — исходная поверхность германия, 2 — поверхность германия после адсорбции молекул ДНК.

из молекул ДНК на поверхности германия происходит понижение плотности ПС (N_{ss}) в широком диапазоне изменений поверхностного потенциала.

В табл. 2 приведены электрофизические характеристики (параметры) МФГ германий–раствор электролита, содержащего различные нуклеотиды. Из таблицы видно, что при близком значении их концентраций в рабочем электролите электрофизические свойства МФГ индивидуальны для различных соединений. Общим для всех исследованных адсорбатов является формирование встроеного отрицательного заряда на МФГ и сравнительно невысокие значения плотностей ПС N_{FB} , соответствующих потенциалу плоских зон, — от $1 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ для poly(A) до $63 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ для тимина.

4. Заключение

Таким образом, экспериментально показано, что, вводя различные нуклеотиды, можно в широких пределах изменять свойства МФГ. Это обстоятельство может быть использовано для создания структур ДП в нанометровом диапазоне толщин диэлектрических слоев с управляемыми характеристиками, а также для пассивации поверхности германия при разработке микро- и нанoeлектронных приборов.

Показано, что наряду с индивидуальным характером изменения электрофизических параметров МФГ для каждого исследованного адсорбата общим для всех нуклеотидов является отрицательный знак встроеного заряда на МФГ.

Адсорбция ДНК приводит к снижению плотности быстрых поверхностных состояний на МФГ германий–электролит в широком диапазоне изменений поверхностного потенциала.

В работе предложена методика контроля концентрации молекул нуклеотидов и азотных оснований в водном растворе электролита.

Список литературы

- [1] С. Зи. *Физика полупроводников приборов* (М., Мир, 1984).
- [2] P.P. Konorov, A.M. Yafyasov, V.V. Bogevolnov. *Field Effect in Semiconductor–Electrolyte Interfaces* (Princeton University Press, 2006).
- [3] П.П. Коноров, А.М. Яфясов. *Физика поверхности полупроводниковых электродов* (СПб., Изд-во СПбГУ, 2003).
- [4] В.А. Мямлин, Ю.В. Плесков. *Электрохимия полупроводников* (М., Наука, 1965).
- [5] Л.П. Павлов. *Методы измерения параметров полупроводниковых приборов* (М., Высш. шк., 1987).
- [6] M. Zvolak, M. Di Ventra. *Rev. Mod. Phys.*, **80**, 141 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Physical properties of insulator–semiconductor structures on the base of germanium with polynucleotides and monomer components as there of an insulator layer on the surface

A.M. Yafyasov, V.M. Bakulev, P.P. Konorov, V.V. Bogevolnov

Saint-Petersburg State University
(Physical Department),
198504 St. Petersburg, Petrodvorets, Russia

Abstract It was show that adsorption of polynucleotides and monomer components there of from water solution leads to the formation of an insulator layer on the germanium surface. Comparatively low values of incorporated charge into insulator and density of surface states testify to the perspectives of nucleotides use as for insulator–semiconductor structures formation with nanometer thickness of insulator layer and low density of surface states at the interface, and so for germanium surface passivation. Quantitative change of electron properties of germanium space charge region under adsorption of nucleotides can be used for control of the nucleotide molecule concentration in aqua solutions.