

На правах рукописи

Константинова Елизавета Александровна

**ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ КРЕМНИИ СО СПИНОВЫМИ
ЦЕНТРАМИ**

Специальность: 01.04.10 – физика полупроводников

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва 2007

Работа выполнена на физическом факультете Московского
государственного университета им. М.В.Ломоносова

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук,
профессор Герасименко Николай Николаевич

Доктор физико-математических наук
Белогорохов Александр Иванович

Доктор физико-математических наук
Казанский Андрей Георгиевич

Ведущая организация: Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

Защита состоится “ ____ ” июня 2007 года в ____ часов на заседании
диссертационного совета Д 501.001.70 при Московском государственном
университете им. М.В.Ломоносова по адресу: 119992, г. Москва, ГСП-2,
Ленинские горы, МГУ им. М.В.Ломоносова, физический факультет,
криогенный корпус, аудитория 2-05^А.

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

Автореферат разослан “ ____ ” мая 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Плотников Г.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Благодаря своим уникальным свойствам наноматериалы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Важное место среди данных объектов занимает наноструктурированный кремний. Одним из распространенных способов формирования последнего является электрохимическое травление монокристаллических подложек (с-Si), приводящее к образованию пористого слоя на поверхности. При определенных режимах приготовления непротравленные участки Si представляют собой системы пересекающихся квантовых нитей и/или относительно изолированных нанокристаллов с характерными поперечными размерами порядка нескольких нанометров. Актуальность исследования слоев пористого кремния (ПК) определяется присущим данному материалу многообразием физических свойств, возможность управления которыми достигается путем изменения молекулярного окружения и адсорбционного покрытия поверхности составляющих его нанокристаллов.

Действительно, важным свойством ПК является наличие чрезвычайно развитой (до $800 \text{ м}^2/\text{г}$) и открытой для воздействия различных молекул окружающей среды внутренней поверхности, на которой неизбежно присутствуют образующиеся в процессе формирования, а также при адсорбции молекул точечные дефекты типа ненасыщенных химических связей, большая часть которых обладает ненулевым спином (спиновые центры (СЦ)). Последние являются центрами рекомбинации и захвата неравновесных носителей заряда, что оказывает существенное влияние на фотоэлектронные свойства ПК. С поверхностными эффектами, по-видимому, связана нестабильность люминесцентных характеристик ПК, что препятствует созданию светоизлучающих устройств на его основе. С другой стороны, наличие огромной удельной поверхности делает ПК хорошим модельным

объектом для исследования фундаментальных закономерностей адсорбционных процессов, природы и свойств СЦ на поверхности нанокристаллов Si и, кроме того, открывает перспективу для новых практических приложений наноструктурированного кремния. В частности, как показывают исследования последних лет, ПК может быть использован в качестве основного элемента высокочувствительных газовых сенсоров нового поколения. Также, недавно было обнаружено, что на поверхности данного материала происходит эффективная генерация синглетного кислорода, который широко используется при лечении онкологических заболеваний.

На момент начала исследования в литературе не было единой точки зрения в отношении механизмов излучательной рекомбинации в ПК. Отсутствие контроля концентрации СЦ и химического состава поверхности в исследуемых образцах при изучении процессов рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда является, по-видимому, причиной ряда противоречий между литературными данными по исследованию физических свойств ПК, характеризующегося исходно различным адсорбционным покрытием поверхности. Кроме того, вплоть до настоящего времени лишь единичные публикации посвящены изучению возможностей управления электронными свойствами наноструктур кремния путем изменения их молекулярного окружения.

Целью диссертационной работы было изучение фотоэлектронных процессов в наноструктурированном кремнии со СЦ, и исследование возможности управления его электронными свойствами путем адсорбции различных молекул на поверхности составляющих его нанокристаллов.

Для достижения этой цели были поставлены и решались следующие конкретные задачи:

1. Изучение природы и свойств СЦ в ПК с различным составом адсорбционного покрытия поверхности.

2. Исследование процессов рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда в ПК в вакууме и при различном молекулярном окружении составляющих его наноструктур.
3. Исследование процессов разделения, накопления заряда и перезарядки центров захвата заряда в наноструктурах кремния.
4. Изучение влияния ионного облучения на структурные и люминесцентные свойства кремниевых нанокристаллов в слоях ПК.
5. Анализ возможности управления концентрацией равновесных свободных носителей заряда (СНЗ) в нанокристаллах кремния в слоях мезо-ПК посредством адсорбции акцепторных (на примере диоксида азота, парабензохинона, йода) и донорных (на примере пиридина, аммиака) молекул.
6. Изучение методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) процесса генерации синглетного кислорода и определение его концентрации в ПК при различных давлениях кислорода и интенсивностях возбуждающего света.

В настоящей работе в качестве **объекта исследования** был выбран ПК, формируемый электрохимическим способом, позволяющим варьировать структурные параметры составляющих его наноструктур.

Для решения поставленных задач использовались разнообразные **экспериментальные и теоретические методы**. Исследование физических свойств образцов проводилось методами комбинационного рассеяния света (КРС), ЭПР, оптического пропускания в видимой и инфракрасной области, фотолюминесценции (ФЛ), импульсного фотонапряжения и контактной разности потенциалов. Фотовозбуждение осуществлялось излучением непрерывных газовых лазеров, а также импульсами азотного лазера. Для описания процессов рекомбинации использовалась теоретическая модель, в основе которой лежит концепция об экситонной природе фотолюминесценции в наноструктурах кремния. Выполненный в работе анализ поглощения инфракрасного излучения на

свободных носителях заряда в кремниевых наноструктурах основан на классической модели Друде. Для анализа экспериментальных данных, полученных методом ЭПР использован подход, основанный на теории Блоха.

Достоверность и обоснованность полученных результатов определяется использованием комплекса экспериментальных методов исследования, а также сопоставлением экспериментальных данных с выводами теоретического рассмотрения изучаемых процессов.

Научная новизна работы заключается в получении фундаментальной информации о роли СЦ в фотоэлектронных процессах в наноструктурированном кремнии и в разработке физических моделей для описания его фотоэлектронных свойств и закономерностей их адсорбционно-индуцированной модификации.

1. Впервые для наноструктурированного кремния выполнено детальное исследование процессов рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда и роли СЦ в них.
2. Обнаружен эффект «оптического легирования» ПК при фотовозбуждении составляющих его нанокристаллов.
3. Впервые исследовано влияние ионного облучения на структурные и люминесцентные свойства ПК и показано, что его радиационная стойкость существенно выше по сравнению с c-Si.
4. Впервые детально изучено влияние адсорбции акцепторных (на примере диоксида азота, парабензохинона, йода) и донорных (на примере пиридина, аммиака) молекул на электронные свойства мезо-ПК. Предложена модель для описания взаимодействия акцепторных и донорных молекул с поверхностью кремниевых нанокристаллов в слоях мезо-ПК.
5. Обнаружен эффект замедления спин-решёточной релаксации оборванных связей (ОС) кремния в ПК по сравнению с c-Si.

6. Реализован новый метод ЭПР-диагностики процесса генерации молекул синглетного кислорода на поверхности ПК и определения их концентрации, основанный на изменении времен релаксации ОС кремния.

Выполненные исследования поддержаны проектами РФФИ (проекты №№ 96-02-17219, 99-02-16664, 00-02-26609, 03-02-16647), программами Министерства образования и науки РФ, 6-й рамочной программой Европейского Союза (проект FP6-STRP PSY-NANO-SI, контракт NMP4-ST-2004-013875), грантом ИНТАС (проект №05-104-7656).

Научные положения и научные результаты, выносимые на защиту.

1. Предложена модель рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда в наноструктурированном кремнии, в основе которой лежит представление об экситонной природе ФЛ. Безызлучательная рекомбинация реализуется для свободных неравновесных носителей заряда на поверхностных центрах.
2. Исследованы процессы накопления заряда на поверхности нанокристаллов кремния. Предложена модель формирования фото-ЭДС в наноструктурированном кремнии, объясняющая полученные экспериментальные результаты и учитывающая пространственное разделение носителей заряда вследствие различных коэффициентов диффузии фотовозбужденных электронов и дырок с последующим захватом их на поверхностные центры.
3. Изучено влияние адсорбции акцепторных (на примере диоксида азота, парабензохинона, йода) и донорных (на примере пиридина, аммиака) молекул на поверхности мезо-ПК на его электронные свойства. Предложена модель взаимодействия данных молекул с поверхностью кремниевых нанокристаллов в слоях мезо-ПК, которая позволяет объяснить изменение концентрации свободных носителей заряда в объеме нанокристаллов в процессе адсорбции.

4. Обнаружен эффект замедления спин-решёточной релаксации ОС кремния в ПК по сравнению с c-Si. Дано объяснение данного эффекта, учитывающее изменение электрон-фононного взаимодействия в наноструктурированном кремнии по сравнению с c-Si.
5. Реализован метод ЭПР-диагностики процесса генерации синглетного кислорода в ансамблях кремниевых нанокристаллов и определения его концентрации. В основе метода лежит изменение времен релаксации СЦ - ОС кремния.

Научная и практическая значимость работы обусловлена тем, что совокупность полученных в ней результатов характеризует фотоэлектронные свойства наноструктурированного кремния в зависимости от условий формирования, хранения и молекулярного окружения входящих в его состав нанокристаллов. Полученные в диссертации результаты могут быть использованы для разработки новых устройств на основе ПК и развития новых методов управления концентрацией равновесных СНЗ, диагностики генерации и определения концентрации синглетного кислорода в кремниевых нанокристаллах в слоях ПК. В частности, для практических применений могут быть полезны следующие результаты:

1. Обнаруженное в ПК резкое увеличение концентрации равновесных СНЗ при адсорбции акцепторных молекул может быть использовано в технологии изготовления легированных наноструктурированных полупроводников.
2. Обнаруженный в ПК эффект перезарядки поверхностных состояний при освещении с временами «запоминания» заряда длительностью несколько часов может быть использован для разработки элементов памяти на основе данного материала.
3. Полученные в работе сведения о повышенной радиационной стойкости ПК по сравнению с c-Si позволяют рекомендовать

использование микроэлектронных устройств на основе данного материала в условиях повышенной радиации.

4. Предложенный в работе метод ЭПР-диагностики процесса генерации синглетного кислорода и определения его концентрации в ПК может быть использован для биомедицинских применений, в частности, для фотодинамической терапии онкологических заболеваний с применением кремниевых нанокристаллов.

Личный вклад автора в проведенное исследование. Личный вклад автора заключается в выборе направления исследования, формулировке и постановке цели и задач работы, непосредственном участии в проведении всех экспериментов, проведении теоретических исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, написании статей и подготовке докладов.

Апробация работы проведена в ходе выступлений на российских и международных научных конференциях и симпозиумах, в том числе: международных симпозиумах E-MRS Spring Meeting (Страсбург, 1993, 1994, 1995, 1999), XXII конференции по эмиссионной электронике (Москва, 1994); IV Всероссийской научно-технической конференции "Физика окисных пленок" (Петрозаводск, 1994), международных симпозиумах "Наноструктуры: физика и технология" (С.-Петербург, 1995, 1997), международных симпозиумах "Advanced Laser Technology" (Прага, 1995; Хераклион, 1996; Лиможес, 1997), II и III международных конференциях по физике низкоразмерных структур PLDS-2,3 (Дубна, 1995, Черноголовка, 2001), международной конференции для молодых ученых "Физика твердого тела: фундаментальные и практические приложения" (Ужгород, 1995), Всероссийской конференции "Проблемы Фундаментальной Физики" (Саратов, 1996), X Российском Симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 1997), III Российской конференции по физике

полупроводников, (Москва, 1997), II-V международных конференциях по пористым полупроводникам: наука и технология PSST (Майорка, 1998; Мадрид, 2000; Тенерифе, 2002; Куйера – Валенсия, 2004; Ситжес - Барселона, 2006), международной конференции молодых учёных и инженеров "Оптика-99" (С.-Петербург, 1999), XVII международной конференции по когерентной и нелинейной оптике ICONO (Минск, 2001), V Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (С.-Петербург, 2003), IV международной конференции по аморфным и микрокристаллическим полупроводникам (С.-Петербург, 2004), III международной конференции "Фундаментальные проблемы оптики-2004" (С.-Петербург, 2004), российской конференции "Ломоносовские Чтения" (Москва, 2004), 21 международной конференции по аморфным и нанокристаллическим полупроводникам ICANS 21 (Лиссабон, 2005).

Публикация результатов работы. По материалам диссертации опубликовано 66 работ, в том числе 33 статьи в реферируемых журналах, из которых 18 статей (т.е. 55% основных работ диссертанта) в журналах, определенных ВАК Минобрнауки РФ для публикации научных результатов докторских диссертаций, и 33 тезиса докладов в материалах научных конференций и симпозиумов.

Структура и объем работы. Диссертация содержит введение, три главы, заключение, приложение и список литературы. Общий объем диссертации составляет 279 страниц машинописного текста, содержащих текст работы, 111 рисунков, 10 таблиц, список использованных литературных источников, содержащий 170 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и конкретные задачи исследования, показана научная

новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения работы, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию процессов рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда в наноструктурах кремния. В начале главы приведен анализ имеющихся в литературе основных сведений о

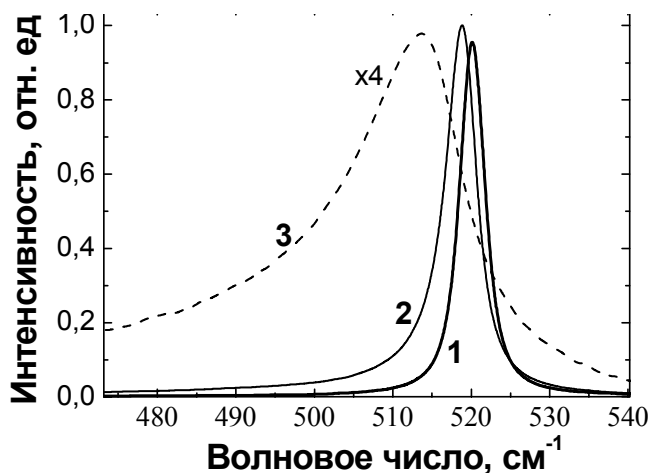


Рис.1. Спектры комбинационного рассеяния света c-Si (1), мезо-ПК (2) и микро-ПК (3).

способах получения, структурных свойствах и химическом составе поверхности ПК. Вводится величина пористости $p=1-\rho_{ПК}/\rho_{Si}$ ($\rho_{ПК}$ – плотность ПК, ρ_{Si} – плотность c-Si) и классификация ПК по размерам пор: 2 нм и менее – микро-ПК; более

2 нм, но менее 50 нм – мезо-ПК [1]. Далее излагаются оригинальные результаты по формированию и структурным свойствам образцов микро-ПК, исследуемых в данной главе; приводится информация о способах получения и очистки используемых в работе химических веществ–адсорбатов. Для формирования микро-ПК использовались пластины c-Si, легированные бором, с удельным сопротивлением 10...20 Ом·см, электролит состоял из водного раствора плавиковой кислоты с добавлением этилового спирта. Пористость образцов составляла 70-80 %. Данные о структурных свойствах (характерных размерах и форме наноструктур) образцов определялись по спектрам КРС (рис.1) с использованием модели ограничения фононов в кремниевых нанокристаллах [2]. Как следует из проведенного анализа, для микро-ПК наилучшим является приближение нанокристаллов сферической формы с

диаметром 2 – 4 нм. Для сравнения указывается, что в структуре мезо-ПК присутствуют нанокристаллы нитевидной формы с сечением около 10 нм.

В данной главе исследована природа СЦ и определена их концентрация (N_s) на поверхности свежеприготовленных, покрытых водородом, и окисленных образцов микро-ПК. Основным типом СЦ в данном материале являются P_b -центры – ОС кремния на границе раздела Si/SiO₂ [3]. Анализ экспериментального спектра ЭПР показывает, что в микро-ПК присутствуют две разновидности P_b -центров: P_{b0} - (ОС, в ближайшем окружении которой входит атом кислорода) и P_{b1} (ОС, локализованная на так называемом «димере» - напряженной связи Si-Si) [3]. В дальнейшем для простоты изложения речь пойдет о P_b -центрах и их интегральных концентрациях. В свежеприготовленных образцах величина N_s составляла $\sim 10^{17}$ см⁻³. При выдержке микро-ПК на воздухе в течение месяца плотность P_b -центров увеличивалась до $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Естественно окисленные в течение 5-6 месяцев образцы характеризовались крайне низким содержанием дефектов ($N_s < 10^{15}$ см⁻³). Немонотонную зависимость от времени величины N_s при окислении можно объяснить процессом генерации P_b -центров и сопутствующим ему процессом их «пассивации» атомами кислорода.

Для количественного описания процессов рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда в кремниевых наноструктурах в слоях микро-ПК предложена феноменологическая модель, в основе которой лежит представление об экситонной природе ФЛ. Излучательная рекомбинация происходит при аннигиляции экситонов с характерным временем τ_r , безызлучательная рекомбинация реализуется для СНЗ на поверхностных центрах (как СЦ, так и непарамагнитных) за время τ_{nr} . Согласно данной модели кинетические уравнения для концентрации экситонов (N) и пар СНЗ (n^*) можно записать в следующем виде [4]:

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} = g - Cn^* + AN - \frac{n^*}{\tau_{nr}}; \quad \frac{\partial N}{\partial t} = Cn^* - AN - \frac{N}{\tau_r}, \quad (1)$$

где g - темп генерации электронно-дырочных пар, C - вероятность связывания свободных носителей в экситоны, A - вероятность термического распада экситонов. Поскольку носители заряда в микро-ПК локализованы в нанокристаллах, то отдельно взятый электрон не может взаимодействовать с любой дыркой в образце. Взаимодействие происходит только с зарядом, находящимся в непосредственной близости от него. При появлении третьего заряда резко возрастает вероятность Оже-процесса, и такие носители исключаются из излучательной рекомбинации. Как следствие, вероятность связывания фотовозбужденных носителей заряда в экситон оказывается пропорциональной концентрации пар неравновесных носителей заряда. Коэффициенты A и C в выражениях (1) можно связать в предположении, что определяющий вклад в ФЛ дают экситоны с близкими энергиями связи E_{exc} [5]: $\frac{A}{C} = \exp\left(-\frac{E_{exc}}{kT}\right)$, где E_{exc} - энергия связи экситонов, k - постоянная Больцмана, T - температура. О возможности существования экситонов в наноструктурах кремния свидетельствует выполненный квантовомеханический расчет энергий связи экситонов в кремниевых нанокристаллах, окруженных средой с диэлектрической проницаемостью ϵ_d . Показано, что при комнатной температуре величина E_{exc} в наноструктурах кремния составляет сотни мэВ в вакууме или на воздухе и уменьшается до единиц мэВ при помещении их в среду с ϵ_d , большей, чем у кремния. Это, в свою очередь, приводит к увеличению вероятности тепловой диссоциации экситонов и, следовательно, к гашению экситонной ФЛ.

Расчеты, выполненные в рамках предложенной модели, показывают, что повышение температуры T всегда обуславливает уменьшение концентрации экситонов вследствие их термической диссоциации. Напротив, концентрация неравновесных СНЗ будет возрастать с ростом T за счет теплового распада экситонов в области высоких T и уменьшаться

за счет активации излучательной рекомбинации при низких T . При фиксированном значении T с ростом величины E_{exc} происходит перераспределение фотовозбужденных носителей заряда между подсистемами свободных носителей заряда и экситонов в сторону последних, что в свою очередь приводит к росту вероятности излучательной рекомбинации.

Далее рассматриваются результаты экспериментального исследования процессов рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда в наноструктурированном кремнии в вакууме и после заполнения пор образцов средами с различной ϵ_d и при адсорбции молекул,

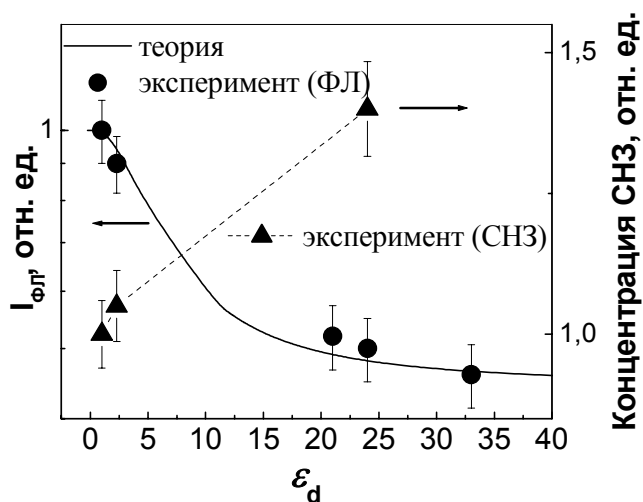


Рис.2. Зависимость амплитуды ФЛ (кружки) и концентрации СНЗ (треугольники) в микро-ПК от диэлектрической проницаемости среды, окружающей нанокристаллы кремния. Экспериментальные точки в зависимости $I_{ФЛ}(\epsilon_d)$ аппроксимированы теоретической кривой.

являющихся акцепторами и донорами электронов. Полученные из анализа экспериментальных данных по температурному гашению ФЛ величины E_{exc} составили около 200 мэВ, что согласуется с расчетами. Для наноструктур кремния в диэлектрической среде с $\epsilon_d > \epsilon_{Si}$ происходит гашение ФЛ, причем степень гашения увеличивается с ростом ϵ_d (рис.2). На рис.2

также представлена зависимость интенсивности ФЛ от величины ϵ_d , рассчитанная с учетом выражений (1) по формуле:

$$I_{PL} = \frac{N_0}{\tau_r} = \frac{g}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}} \exp\left(-\frac{E_{exc}}{kT}\right) + \tau_{nr}^{-1} C^{-1}}, \quad (2)$$

где N_0 - концентрация экситонов в стационарном случае.

Отметим, что заполнение пор образцов диэлектрическими жидкостями не приводило к изменению концентрации P_b -центров и появлению каких-либо новых СЦ. Следовательно, в полном согласии с расчетами обратимое гашение ФЛ при увеличении ϵ_d среды, окружающей нанокристаллы кремния, объясняется уменьшением величины E_{exc} и, как следствие, тепловой диссоциацией экситонов. Это, в свою очередь, приводит к росту концентрации СНЗ (рис.2).

В атмосфере воды наблюдается разгорание ФЛ, что объясняется уменьшением концентрации P_b -центров вследствие «пассивации» их

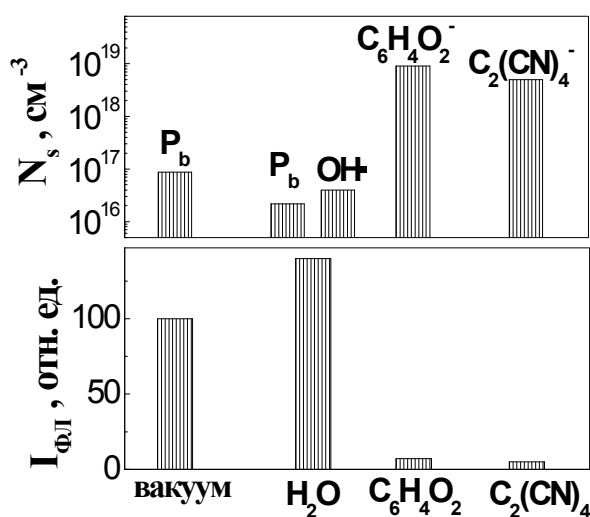


Рис.3. Концентрация СЦ и интенсивность ФЛ для микро-ПК в вакууме и в атмосфере различных молекул.

молекулами воды, атомами водорода и одновременно регистрируется сигнал от $OH\bullet$ радикалов, образующихся в процессе фотодиссоциации молекул воды (рис.3). На рис. 3 также представлены результаты исследования влияния адсорбции акцепторных молекул на примере молекул парабензохинона $C_6H_4O_2$ и тетрацианэтилена $C_2(CN)_4$ на интенсивность ФЛ и величину N_s образцов ПК. При адсорбции указанных молекул, образующих на поверхности нанокристаллов кремния заряженные центры (рис.3), гашение ФЛ может быть обусловлено разрушением экситонов электрическими полями данных кулоновских центров.

Далее излагаются результаты исследования влияния радиационного воздействия ионов Ag^+ с энергией 300 кэВ и дозами $5 \cdot 10^{14} \dots 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ на

структурные и люминесцентные свойства микро-ПК. На основе экспериментальных данных КРС и ФЛ показано, что радиационная стойкость слоев микро-ПК существенно выше, чем с-Si. Обнаруженный эффект объясняется в предположении, что чрезвычайно развитая поверхность ПК может выступать как область эффективного стока и последующей аннигиляции радиационных дефектов. Кроме того, можно отметить, что при взаимодействии высокоэнергетичных ионов с элементами пористой структуры возможна передача энергии не только отдельным атомам, но частям кремниевых наноструктур. Подобный "коллективный" прием энергии возможен ввиду изменения фононного спектра в ПК [5]. Энергия, получаемая группами атомов в наноструктурах в слоях ПК, очевидно, будет меньше величины, принимаемой отдельными атомами, что уменьшит разрушающее воздействие ионного пучка.

В этой же главе приводятся результаты исследования процессов пространственного разделения и накопления фотовозбужденных носителей заряда в наноструктурах кремния методами контактной разности потенциалов и импульсного фотонапряжения. Показано, что ввиду различных коэффициентов диффузии электронов и дырок происходит пространственное разделение неравновесных носителей заряда в пористом слое, приводящее к формированию фото-ЭДС. Затянутые во времени кинетики релаксации сигнала импульсного фотонапряжения и долговременные изменения сигнала контактной разности потенциалов объясняются процессами диффузии и захватом носителей заряда (преимущественно дырок) на поверхностные центры (P_b -центры, адсорбированные молекулы воды) микро-ПК, что приводит к положительному оптическому зарядению его поверхности. На основе полученных данных предложена модель формирования фото-ЭДС в исследуемых образцах, в основе которой лежит идея «оптического легирования» кремниевых нанокристаллов. Действительно, в наноструктурах кремния с характерными размерами много меньше

дебаевской длины экранировки заряженные поверхностные центры играют роль заряженных примесей и приводят к изменению положения краев зон относительно уровня Ферми.

Во **второй** главе обсуждаются особенности релаксации электронного возбуждения в наноструктурах мезо-ПК и анализируется возможность управления электронными свойствами данного материала посредством адсорбции акцепторных и донорных молекул. В начале главы излагаются оригинальные результаты по формированию образцов мезо-ПК. Состав электролита был таким же, как и для микро-ПК. В качестве подложек использовались пластины c -Si(100), легированные бором, с удельным сопротивлением 1...5 и 15...20 мОм·см и пластины c -Si(110), легированные бором, с удельным сопротивлением 1...5 мОм·см. Величина p образцов составляла 50-70 %.

Далее приводятся данные по исследованию структуры P_b -центров на поверхности ПК с различной морфологией составляющих его нанокристаллов. Анализ экспериментальных спектров ЭПР мезо-ПК показал, что в исследуемых образцах есть СЦ типа P_{b0} и P_{b1} . Таким образом, присутствие P_{b1} -центров является характерной особенностью всех образцов ПК и свидетельствует о наличии в ПК напряженных Si-Si связей.

В этой же главе исследованы фотоэлектронные процессы в мезо-ПК. В данном материале носители заряда могут относительно свободно перемещаться из одного нанокристалла в другой. Действительно, сдвиг максимума спектра ФЛ в область больших энергий вследствие квантово-размерного эффекта (и, соответственно, увеличение ширины запрещенной зоны ΔE_g) по отношению к c -Si у мезо-ПК весьма малый – 0,04 эВ ($\Delta E_g=0,04-0,05$ эВ) по сравнению с микро-ПК – 0,4 эВ ($\Delta E_g=0,4-1,0$ эВ) [6] (рис.4).

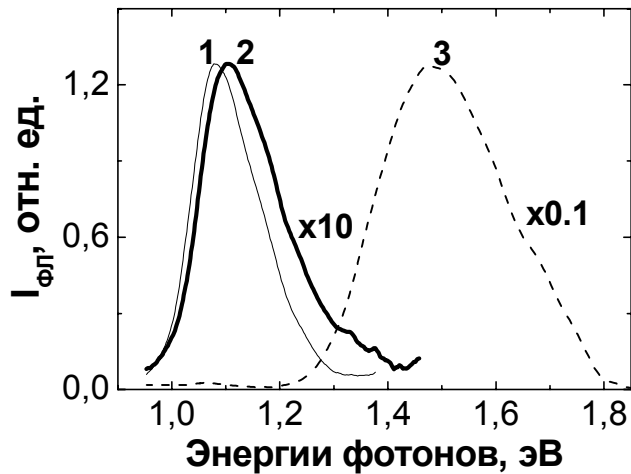


Рис.4. Спектры фотолюминесценции c-Si (1), мезо-ПК (2) и микро-ПК (3).

В рамках предложенной модели релаксации фотовозбуждения в системе связанных полупроводниковых нанокристаллов проанализированы процессы рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда в мезо-ПК. Согласно модели процессы рекомбинации неравновесных

носителей заряда в таких системах можно описать следующей системой кинетических уравнений:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = g - C^* n(p + p_0) + AN - \frac{n}{\tau_{nr}}; \quad \frac{\partial N}{\partial t} = C^* n(p + p_0) - AN - \frac{N}{\tau_r}, \quad (3)$$

где n и p - концентрации неравновесных электронов и дырок (при отсутствии прилипания $n=p$), p_0 - концентрация равновесных дырок, C^* - коэффициент, пропорциональный вероятности связывания в экситон свободных электрона и дырки. Используются уровни возбуждения, когда Оже-рекомбинацией можно пренебречь. В стационарном случае, пренебрегая вкладом AN по сравнению с остальными слагаемыми в уравнении (3) для n (поскольку в кремниевых структурах концентрация неравновесных электронов определяется главным образом скоростью безызлучательной рекомбинации), имеем:

$$n \approx \frac{-\tau^{-1} + \sqrt{\tau^{-2} + 4Cg}}{2C}; \quad N \approx \frac{C(n^2 + np_0)}{A + \tau_r^{-1}}, \quad (4)$$

где $\tau^{-1} \equiv \tau_{nr}^{-1} + Cp_0$. В случае $Cg\tau^2 \ll 1$ выражение (4) для n сильно упрощается: $n \approx g\tau$, а интенсивность экситонной ФЛ определяется выражением:

$$I_{\text{ФЛ}} = \frac{N}{\tau_r} \cong \frac{C\tau}{1 + A\tau_r} (p_0 + \tau g)g, \quad (5)$$

откуда следует, что $I_{\text{ФЛ}} \sim g$, если $n \ll p_0$, и $I_{\text{ФЛ}} \sim g^2$, если $n \gg p_0$. Таким образом, в зависимости от соотношения концентраций неравновесных и равновесных носителей заряда меняется характер зависимости интенсивности ФЛ от интенсивности возбуждающего излучения (I_{exc}) – от линейной до квадратичной. Экспериментальная проверка показала правильность следующих из модели выводов: было обнаружено, что в зависимости от соотношения величин n и p_0 рекомбинация неравновесных носителей заряда может носить бимолекулярный (в мезо-ПК) или мономолекулярный характер (в с-Si, на котором был сформирован мезо-

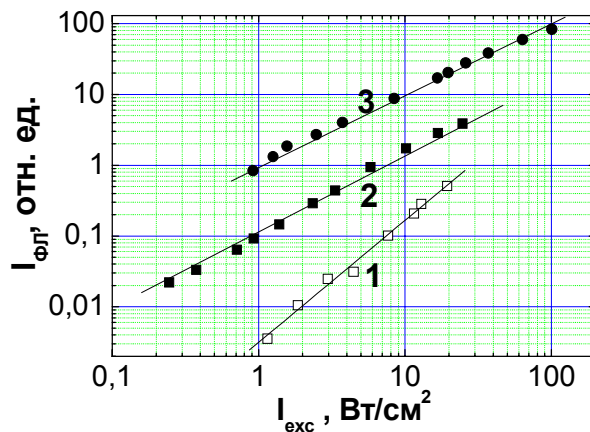


Рис.5. Зависимость интенсивности ФЛ мезо-ПК (1), с-Si (2) и микро-ПК (3) от интенсивности лазерного возбуждения. Значения интенсивности ФЛ для мезо-ПК и с-Si умножены на коэффициент 10.

ПК) (рис.5). Для сравнения была также измерена зависимость интенсивности ФЛ от величины I_{exc} для микро-ПК. В полном согласии с выводами модели (см. выражение (2)) данная зависимость имела линейный характер (рис.5).

Далее в этой же главе для количественного описания ИК спектров поглощения и отражения

исследуемых образцов мезо-ПК предложена модель, основанная на приближении эффективной среды Бруггемана и классической теории Друде с поправкой на дополнительное рассеяние носителей заряда в кремниевых нанокристаллах. В результате аппроксимации экспериментальных спектров расчетными были определены значения концентрации равновесных СНЗ (дырок) в нанокристаллах в слоях мезо-

ПК различной пористости, по порядку величины составляющие $N_p \sim 10^{19}$ см⁻³. В мезо-ПК происходит обеднение СНЗ (примерно на порядок по сравнению с подложкой c-Si) и дальнейшее уменьшение N_p при окислении образцов, что объясняется захватом дырок на поверхностные дефекты ($P_b + h^+ = P_b^+$).

В рамках модели Друде по спектрам ИК поглощения мезо-ПК выполнен расчет концентрации равновесных дырок в нанокристаллах кремния при адсорбции активных акцепторных (диоксид азота NO₂, парабензохинон C₆H₄O₂, йод I₂) и донорных молекул (пиридин C₆H₆N, аммиак NH₃), используя формулу [7]:

$$N_p = \frac{\alpha n N_{c-Si}}{(1-p)\alpha_{c-Si} n_{c-Si}}, \quad (6)$$

где α_{c-Si} и α - коэффициенты поглощения c-Si и ПК, соответственно, n_{c-Si} и n - показатели преломления c-Si и ПК, соответственно, N_{c-Si} - концентрация дырок в c-Si. При этом учитывалось, что времена рассеяния дырок в нанокристаллах кремния с характерными размерами, далекими от условий квантово-размерного эффекта (мезо-ПК), близки к значениям для подложки c-Si, используемой при получении образцов. Коэффициент поглощения α определялся на основе измеренных спектров ИК пропускания согласно соотношению:

$$\alpha(\nu) \approx -h^{-1} \ln[T(\nu)], \quad (7)$$

где T – пропускание, h – толщина слоя мезо-ПК.

На рис. 6 в качестве примера показаны спектры $\alpha(\nu)$ образцов мезо-ПК при адсорбции акцепторных молекул NO₂ при различных давлениях. Как видно из рис.6, монотонная составляющая спектра $\alpha(\nu)$, обусловленная поглощением ИК излучения свободными дырками, увеличивается в атмосфере NO₂ при $P_{NO_2} = 0,1$ Торр, что соответствует росту величины N_p в кремниевых нанокристаллах. Адсорбция молекул NO₂ при давлении $P_{NO_2} > 0,1$ Торр приводила к появлению новых полос в

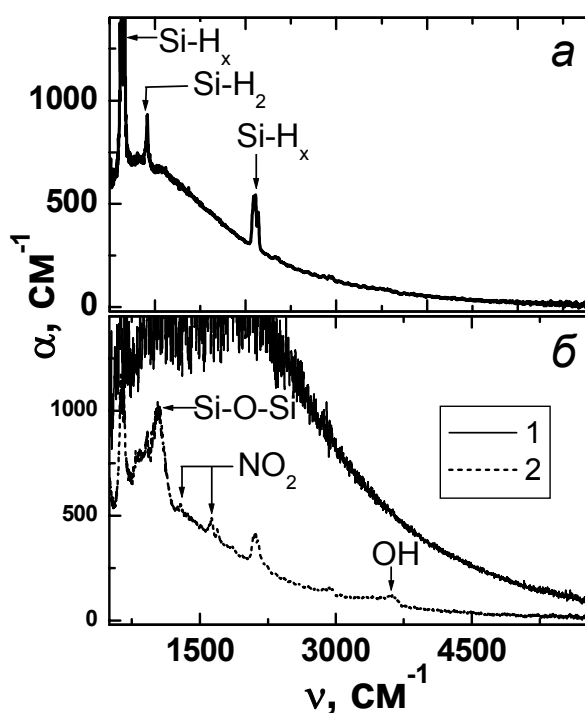


Рис. 6 Спектры коэффициента поглощения мезо-ПК, измеренные в следующих условиях: **а)** вакуум $P = 10^{-6}$ Торр; **б)** атмосфера NO_2 при давлении $P_{\text{NO}_2} = 0,1$ Торр (кривая 1) и $P_{\text{NO}_2} = 10$ Торр (кривая 2). Стрелками указаны пики поглощения на соответствующих молекулярных поверхностных группах.

поглощение на частотах 1290 см^{-1} (*транс*-димеры ковалентных нитрозосоединений $\text{Si}-\text{N}^+\text{O}^- = \text{O}^+\text{N}-\text{Si}$) и $1620-1680 \text{ см}^{-1}$ (*цис*- и *транс*-изомеры ковалентных нитритов $\text{Si}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$) (рис. 6 б, кр. 2).

На рис. 7 показано влияние адсорбции молекул NO_2 на концентрации свободных дырок и P_b -центров в мезо-ПК, сформированном на подложках с-Si p-типа проводимости с различным уровнем легирования. Несмотря на то, что в свежеприготовленном мезо-ПК значительная часть атомов бора находится в ионизованном состоянии, N_p невелика, т.к. происходит частичная компенсация акцепторной примеси бора глубокими донорными состояниями P_b^+ -центров, при этом уровень Ферми близок к уровню акцепторной примеси. Адсорбция NO_2 в мезо-ПК при малых значениях P_{NO_2} приводит к резкому росту N_p , причем для всех исследуемых образцов максимальные величины N_p , достигаемые

области $1050-1100 \text{ см}^{-1}$ и $3100-3800 \text{ см}^{-1}$, вызванных поглощением на валентных колебаниях $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и валентных колебаниях $\text{O}-\text{H}$ связей в адсорбированных на поверхности образцов молекулах воды, соответственно. С ростом давления NO_2 интенсивность данных линий увеличивается, что свидетельствует об окислении поверхности кремниевых нанокристаллов.

Наряду с вышеуказанными полосами в образцах ПК, подвергнутых воздействию молекул NO_2 при больших давлениях, наблюдается

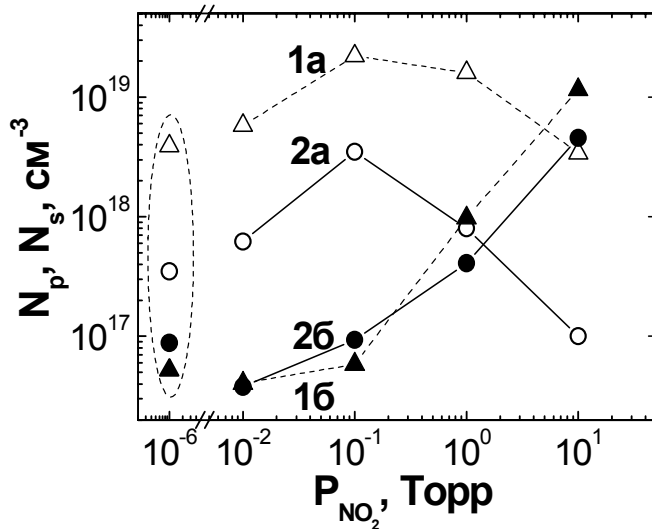


Рис.7. Зависимости концентраций свободных дырок (1а, 2а) и СЦ (1б, 2б) в мезо-ПК от давления диоксида азота. Пунктирной линией обведены значения N_p , N_s для ПК в вакууме. Мезо-ПК был сформирован на подложках с-Si с $N_p=10^{20}$ см⁻³ (кривые 1а, 1б) и с $N_p=5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (кривые 2а, 2б).

микроскопическая модель взаимодействия акцепторных молекул с поверхностью кремниевых нанокристаллов, предполагающая формирование на поверхности нанокристаллов донорно-акцепторных состояний типа $P_b^+-(\text{адсорбат})^-$. Образование подобных пар вызывает рост N_p ввиду «пассивации» P_b -центров, которые, будучи положительно заряженными перестают быть центрами захвата дырок, при этом уровень Ферми приближается к потолку валентной зоны. Данный процесс по существу представляет собой адсорбционно-индуцированное легирование мезо-ПК. Рост величины N_p при $P_{NO_2} > 0,1$ Торр ограничивается процессом захвата дырок на P_b -центры, образующиеся в процессе окисления (рис.7).

Полученные результаты свидетельствуют о возможности управления концентрацией равновесных носителей заряда в нанокристаллах в слоях мезо-ПК путем адсорбции акцепторных молекул.

Данные по исследованию влияния адсорбции донорных молекул на электронные свойства мезо-ПК р-типа проводимости на примере молекул C_5H_5N представлены на рис. 8. Анализ полученных данных позволил

при адсорбции, приближаются к уровню легирования подложки с-Si (рис. 7). Отметим, что концентрация легирующей примеси в ПК примерно равна таковой в монокристаллической подложке [8].

На основе полученных данных предложена ми-

сформулировать модель взаимодействия донорных молекул с поверхностью кремниевых нанокристаллов, в основе которой лежат

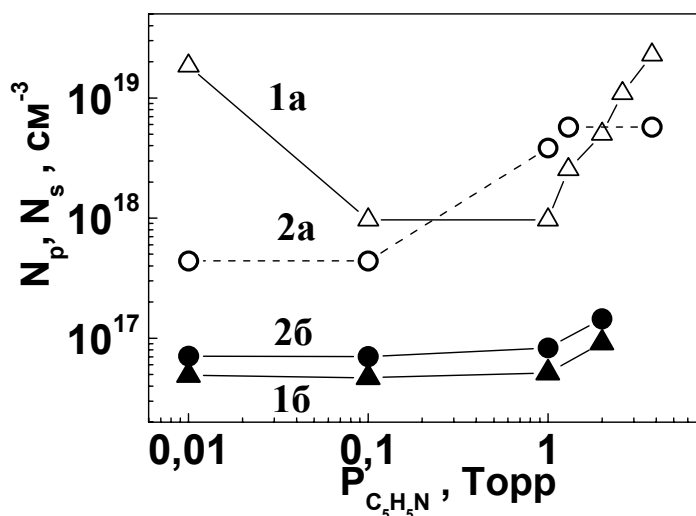


Рис. 8. Зависимости концентраций свободных дырок (1а, 2а) и СЦ (1б, 2б) в мезо-ПК от давления пиридина. Мезо-ПК был сформирован на подложках с-Si с $N_p=10^{20} \text{ см}^{-3}$ (кривые 1а, 1б) и с $N_n=5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (кривые 2а, 2б).

следующие положения: (i) формирование положительно заряженных центров (адсорбат)⁺, в результате чего величина N_p в объеме нанокристаллов р-типа уменьшается (рис.8, давление меньше 1 Торр); (ii) при больших давлениях (в случае жидкого адсорбата) происходит конденсация жидкости в порах, что приводит к увеличению ϵ_d среды, окружающей нанокристаллы, и, соответственно, к уменьшению энергии активации примесных атомов бора и энергии связи дырок с поверхностными центрами захвата; величина N_p при этом возрастает (рис.8, давление больше 1 Торр). Момент конденсации молекул C_5H_5N в порах образцов ($P_{C_5H_5N} \geq 0,1 \div 1$ Торр) контролировался по возрастанию коэффициента отражения луча He-Ne лазера от поверхности мезо-ПК. Максимальные значения N_p , достигаемые в этом случае, приближаются к величине N_p в подложке (рис.8). Концентрация СЦ практически не менялась в процессе адсорбции.

Третья глава посвящена изучению процесса генерации синглетного кислорода в ансамблях кремниевых нанокристаллов. В начале главы приводятся данные по исследованию особенностей СЦ на поверхности нанокристаллов кремния в слоях ПК. Обнаружено замедление спин-решёточной релаксации P_b -центров, характеризующееся

следующие положения: (i) формирование положительно заряженных центров (адсорбат)⁺, в результате чего величина N_p в объеме нанокристаллов р-типа уменьшается (рис.8, давление меньше 1 Торр); (ii) при больших давлениях (в случае жидкого адсорбата) происходит конденсация жидкости в порах, что приводит к увеличению ϵ_d среды, окружающей нанокристаллы, и, соответственно, к уменьшению энергии активации примесных атомов бора и энергии связи дырок с поверхностными центрами захвата; величина N_p при этом возрастает (рис.8, давление больше 1 Торр). Момент конденсации молекул C_5H_5N в порах образцов ($P_{C_5H_5N} \geq 0,1 \div 1$ Торр) контролировался по возрастанию коэффициента отражения луча He-Ne лазера от поверхности мезо-ПК. Максимальные значения N_p , достигаемые в этом случае, приближаются к величине N_p в подложке (рис.8). Концентрация СЦ практически не менялась в процессе адсорбции.

временем T_1 , в микро-ПК ($T_1=(2,3\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$ с) по сравнению с мезо-ПК ($T_1=(1,7\pm 0,1) 10^{-5}$ с) и с-Si ($T_1=(4,5\pm 0,2)\cdot 10^{-6}$ с). Полученный результат объясняется изменением электрон-фононного взаимодействия при понижении размерности структуры.

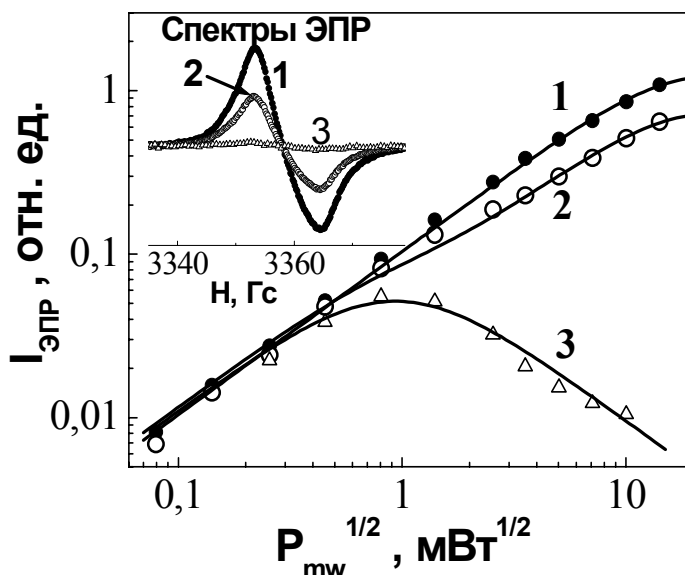


Рис.9. Кривые $I_{ЭПР}(\sqrt{P_{mw}})$ и спектры ЭПР микро-ПК в кислороде в темноте (1), в кислороде при освещении (2) и в вакууме (3). Аппроксимационные зависимости $I_{ЭПР}(\sqrt{P_{mw}})$ получены с использованием выражения (10). Интенсивность освещения составляла 650 мВт/см², давление кислорода 760 Торр.

Далее излагаются результаты по ЭПР-диагностике процесса генерации синглетного кислорода (обозначаемого как 1O_2 , где верхний индекс указывает мультиплетность по спину, спин молекулы равен 0) в ансамблях кремниевых нанокристаллов. Механизм образования молекул синглетного кислорода объясняется передачей энергии от экситонов в нанокристал-

лах кремния молекулам триплетного кислорода (обозначаемого как 3O_2 , спин молекулы равен 1) на их поверхности, которые переходят при этом в возбужденное синглетное состояние [9]. В работе был разработан доступный для практического применения метод исследования генерации молекул 1O_2 , основанный на изменении времен релаксации спинов – P_b -центров. На рис.9 показаны экспериментальные зависимости (точки) амплитуды сигнала ЭПР P_b -центров в микро-ПК от корня из мощности микроволнового излучения $I_{ЭПР}(\sqrt{P_{mw}})$. Видно, что при малой величине P_{mw} зависимости $I_{ЭПР}(\sqrt{P_{mw}})$, полученные для микро-ПК, находящегося в вакууме и в кислороде в темноте и при освещении, совпадают, а при

больших значениях P_{mw} значительно расходятся вследствие эффекта насыщения [10]. Отметим, что релаксация P_b -центров из возбужденного состояния в основное в случае, когда образцы микро-ПК находятся в вакууме, происходит посредством передачи энергии фононам кристаллической решетки. В то же время, при нахождении образцов в атмосфере кислорода магнитные диполи молекул 3O_2 , адсорбированных на поверхности кремниевых нанокристаллов, взаимодействуют с магнитными моментами возбужденных P_b -центров, обуславливая их быструю релаксацию в основное состояние. В результате, время релаксации P_b -центров для ПК в атмосфере кислорода уменьшается, эффект насыщения поглощения микроволнового излучения ослабляется, и, как результат, амплитуда сигнала ЭПР значительно возрастает (рис.9, ср. кривые 1 и 3). При освещении слоев ПК, находящихся в атмосфере кислорода, происходит генерация молекул 1O_2 и, следовательно, концентрация молекул 3O_2 уменьшается. Это в свою очередь приводит к увеличению времени релаксации P_b -центров, в результате чего амплитуда сигнала ЭПР уменьшается по сравнению с темновыми условиями (рис.9, ср. кривые 1 и 2).

Для количественного анализа полученных зависимостей выражение для амплитуды сигнала ЭПР можно записать в виде [11]:

$$I_{ЭПР} = \frac{4}{3^{3/2}} \frac{H_1 T_2^{3/2}}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} = \frac{a \sqrt{P_{mw}}}{1 + b P_{mw}}, \quad (8)$$

где H_1 - амплитуда напряженности магнитного поля СВЧ волны; T_1 - время продольной или спин-решеточной релаксации, T_2 - время поперечной или спин-спиновой релаксации, γ - гиромагнитное отношение для электрона, $\sqrt{P_{mw}} \propto H_1$, коэффициенты a и b зависят от времен релаксации и могут быть использованы для аппроксимации зависимости $I_{ЭПР}(\sqrt{P_{mw}})$. Времена T_1 и T_2 связаны между собой известным соотношением [11]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}, \quad (9)$$

где T_2' , характеризует взаимодействия, уширяющие линию ЭПР, но не приводящие к перевороту спина.

Отметим, что в слоях ПК присутствуют как нанокристаллы, на поверхности которых происходит генерация молекул $^1\text{O}_2$, приводящая к уменьшению эффективности взаимодействия P_b -центров и молекул $^3\text{O}_2$, так и нанокристаллы большого размера, не дающие вклад в генерацию синглетного кислорода, поскольку вследствие малых величин E_{exc} вероятность термического распада экситонов в них увеличивается. Следовательно, наилучшей аппроксимацией зависимости $I_{\text{ЭПР}}(\sqrt{P_{\text{mw}}})$ для ПК, освещаемого в кислороде, будет сумма кривых $I_{\text{ЭПР}}(\sqrt{P_{\text{mw}}})$ для ПК, находящегося в вакууме и в кислородной среде в темноте.

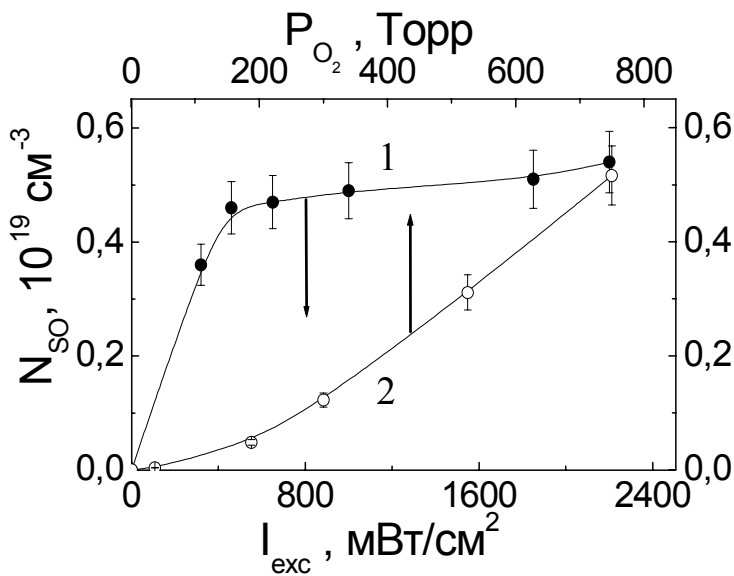


Рис.10. Зависимость концентрации образующихся молекул синглетного кислорода N_{SO} от интенсивности возбуждения (1) и давления кислорода (2). Кривая (1) измерялась при $P_{\text{O}_2}=760$ Торр, кривая (2) – при $I_{\text{exc}}=650$ мВт/см².

Эффективность генерации молекул $^1\text{O}_2$, очевидно, зависит от количества молекул $^3\text{O}_2$, окружающих нанокристаллы кремния, и от величины I_{exc} (рис.10). Как видно из рис.10, с ростом указанных параметров концентрация синглетного кислорода возрастает, а при больших значениях I_{exc} выходит примерно на

постоянное значение. Это может быть обусловлено тем, что

преобладающая доля молекул кислорода, покрывающих нанокристаллы кремния, перешла в синглетное состояние. При вычислении концентрации молекул $^1\text{O}_2$ учитывалась исходная концентрация триплетного кислорода.

Поскольку в основе предложенной ЭПР-диагностики генерации молекул $^1\text{O}_2$ лежит изменение времен релаксации СЦ, методом импульсного ЭПР в кислороде в темноте и при освещении были измерены времена релаксации спинов T_1 и T_2 . Зафиксировано их увеличение при освещении образцов микро-ПК в атмосфере кислорода, что объясняется процессом генерации синглетного кислорода, т.е. уменьшением количества молекул $^3\text{O}_2$, дающих вклад в парамагнитную релаксацию.

Для подтверждения полученных результатов в работе также было выполнено прямое детектирование изменения количества триплетного кислорода при фотовозбуждении образцов микро-ПК. С этой целью были измерены спектры ЭПР молекул $^3\text{O}_2$ в темноте и при освещении. Обнаружено уменьшение концентрации триплетного кислорода примерно на 30 % при фотовозбуждении нанокристаллов кремния, что свидетельствует о переходе части молекул $^3\text{O}_2$ в непарамагнитное синглетное состояние и согласуется с приведенными выше данными.

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Исследована природа и определена концентрация спиновых центров в свежеприготовленном и окисленном пористом кремнии при различном молекулярном окружении составляющих его нанокристаллов. Обнаружено, что основным типом спиновых центров в данном материале являются оборванные связи кремния на границе раздела Si/SiO₂ (P_b - центры). Концентрация последних зависела от условий формирования, хранения пористого кремния и

составляла $N_s \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для свежеприготовленных образцов и увеличивалась до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для естественно окисленных в течение месяца образцов. При адсорбции молекул воды, тетрацианэтилена, парабензохинона на поверхности наноструктур кремния зарегистрированы спиновые центры типа $\text{OH}\bullet$, $[\text{C}_2(\text{CN}_4)]^-$, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)^-$

2. Исследованы фотоэлектронные свойства микропористого кремния. Показано, что энергии связей экситонов в кремниевых наноструктурах диаметром 2-4 нм, находящихся на воздухе или в вакууме, составляют сотни мэВ, а для наноструктур в среде с диэлектрической проницаемостью большей, чем у кремния, энергии связи экситонов уменьшаются до единиц мэВ. В первом случае экситоны стабильны при комнатной температуре, а во втором повышается вероятность их термической диссоциации. Развита модель рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда в наноструктурах кремния, в основе которой лежит концепция экситонной природы фотолюминесценции. Полученные экспериментальные данные по исследованию фотолюминесценции, концентрации спиновых центров и свободных неравновесных носителей заряда в нанокристаллах кремния в вакууме в широком температурном интервале, при заполнении пор диэлектрическими средами и при адсорбции акцепторных и донорных молекул на поверхности образцов находятся в хорошем согласии с выводами модели.
3. На основе экспериментальных данных предложена модель фотовольтаических эффектов в наноструктурах кремния, в основе которой лежит идея «оптического легирования» наноструктур кремния. Формирование фотоЭДС объясняется пространственным разделением электронов и дырок, имеющих различные коэффициенты диффузии, и последующим захватом их на поверхностные дефекты. Установлено, что на поверхности

свежеприготовленного микропористого кремния происходит перезарядка состояний, характеризующихся временами релаксации порядка нескольких минут. В окисленных образцах присутствуют состояния, перезаряжающиеся при освещении с временами захвата заряда длительностью в несколько часов.

4. Исследованы процессы рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда в мезопористом кремнии, в котором эффект размерного квантования не приводит к существенному изменению ширины запрещенной зоны. Предложена модель релаксации фотовозбуждения в таких структурах, учитывающая перенос носителей заряда из одного нанокристалла в другой. Выполнено сравнительное исследование фотолюминесценции в мезо-ПК и микро-ПК. Полученные экспериментальные результаты находятся в полном согласии с выводами теоретического рассмотрения. Обнаружено, что в зависимости от морфологии наноструктур в слоях пористого кремния релаксация электронного возбуждения в нем может носить бимолекулярный (мезопористый кремний) или мономолекулярный характер (микропористый кремний).
5. Исследовано влияние адсорбции акцепторных (на примере диоксида азота, парабензохинона, йода) и донорных (на примере пиридина, аммиака) молекул на поверхности мезопористого кремния на его электронные свойства. Предложена модель взаимодействия акцепторных молекул с поверхностью кремниевых нанокристаллов, в основе которой лежит представление о формировании донорно-акцепторных состояний типа (оборванная связь кремния)⁺– (адсорбат)[–], в результате чего в объем нанокристаллов инжектируются свободные носители заряда - дырки. Предложена модель взаимодействия донорных молекул с поверхностью нанокристаллов кремния, учитывающая формирование положительно заряженных центров (адсорбат)⁺, вследствие чего

концентрация свободных дырок в объеме нанокристаллов уменьшается. В случае жидкого адсорбата (пиридин) происходит конденсация его паров в порах образцов при давлениях, близких к давлению насыщенного пара, что приводит к уменьшению энергии активации примесных атомов бора, энергии связи дырок с поверхностными центрами захвата. Концентрация свободных дырок при этом увеличивается. Полученные результаты свидетельствуют о возможности управления концентрацией равновесных носителей заряда в слоях мезопористого кремния путем адсорбции акцепторных молекул.

6. Обнаружен эффект замедления спин-решёточной релаксации оборванных связей кремния в пористом кремнии по сравнению с монокристаллическим кремнием. Дано объяснение данного эффекта, учитывающее изменение электрон-фононного взаимодействия в наноструктурах кремния. Реализован новый метод ЭПР-диагностики генерации синглетного кислорода и определения его концентрации в ансамблях кремниевых нанокристаллов, основанный на изменении времен релаксации спинов – оборванных связей кремния. С помощью предложенного метода в режиме непрерывного воздействия микроволнового излучения изучен процесс генерации синглетного кислорода в слоях микропористого кремния при различных давлениях кислорода и интенсивностях возбуждающего света и получены оценки концентрации генерируемого синглетного кислорода. С использованием метода импульсного ЭПР зафиксировано увеличение времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации спиновых центров при освещении образцов микропористого кремния в кислороде, что обусловлено генерацией синглетного кислорода.

СПИСОК СТАТЕЙ, В КОТОРЫХ ОПУБЛИКОВАНЫ
ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, А.В. Петров, А.Г. Петрухин, В.Ю. Тимошенко. Особенности накопления заряда на поверхности пористого кремния // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1994. – № 6. – С. 75-78.
2. П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко, Е.А. Константинова, С.А. Петрова. О рекомбинации носителей заряда в пористом кремнии // ФТП. – 1994. – Т. 28, вып. 1. – С. 100-104.
3. Д.Г. Яркин, В.Ю. Тимошенко, Е.А. Константинова. Особенности оптического поглощения пленок люминесцирующего пористого кремния // ФТП. – 1995. – Т. 29, вып. 4. – С. 669-672.
4. Th. Dittrich, P.K. Kashkarov, E.A. Konstantinova, V.Yu. Timoshenko. Relaxation mechanisms of electronic excitation in nanostructures of porous silicon // Thin Solid Films. – 1995. – V. 255. – P. 74-76.
5. Th. Dittrich, E.A. Konstantinova, V.Yu. Timoshenko. Influence of molecule adsorption on porous silicon photoluminescence // Thin Solid Films. – 1995. – V. 255. – P. 238-240.
6. А.Б. Матвеева, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. Исследование фотоэдс и фотоиндуцированного захвата заряда в пористом кремнии // ФТП. – 1995. – Т. 29, вып. 12. – С. 2180-2188.
7. Е.А. Konstantinova, Th. Dittrich, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov "Adsorption induced modification of spin and recombination centers in porous silicon". Thin Solid Films, v.276, p.265-267 (1996).
8. Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. Особенности спиновых центров на поверхности пористого кремния // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1996. – № 2. – С. 32-35.
9. V.Yu. Timoshenko, A.B. Matveeva, E.A. Konstantinova, P.K. Kashkarov, H. Flietner, Th. Dittrich. Influence of photoluminescence and trapping on the photovoltage at the por-Si/p-Si interface // Thin Solid Films. – 1996. – V. 276. – P. 216-218.
10. P.K. Kashkarov, E.A. Konstantinova, A.B. Matveeva, V.Yu. Timoshenko. Photovoltage and Photo-Induced Charge Trapping in Porous Silicon // Appl. Phys. A. – 1996. – V. 62. – P. 547-551.
11. П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко. Механизмы влияния адсорбции молекул на рекомбинационные процессы в пористом кремнии // ФТП. – 1996. – Т. 30, вып. 8. – С. 1479-1490.
12. Е.А. Konstantinova, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov. Effect of molecular adsorption on photoluminescence and spin centers in porous silicon // Ukrainian Journal of Physics. – 1996. – Т. 41, no.11-12. – С. 1103-1109.

13. E.A. Konstantinova, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko. Spin centers peculiarities in nanostructures of porous silicon // *Physics of Low-Dimensional Structures*. – 1996. – V. 12. – С. 127-130.
14. П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, С.А. Петрова, В.Ю. Тимошенко, А.Э. Юнович. К вопросу о температурной зависимости фотолюминесценции пористого кремния // *ФТП*. – 1997. – Т. 31, вып. 6. – С. 745-748.
15. P.K. Kashkarov, E.A. Konstantinova, A.V. Pavlikov, V.Yu. Timoshenko. Influence of ambient dielectric properties on the luminescence in quantum wires of porous silicon // *Physics of Low-Dimensional Structures*. – 1997. – V. 1/2. – С. 123-130.
16. В.В. Ушаков, В.А. Дравин, Н.Н. Мельник, В.А. Караванский, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко. Радиационная стойкость пористого кремния // *ФТП*. – 1997. – Т. 31, вып. 9. – С. 1126-1129.
17. П.К. Кашкаров, Б.В. Каменев, Е.А. Константинова, А.И. Ефимова, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко. Динамика неравновесных носителей заряда в кремниевых квантовых нитях // *УФН*. – 1998. – Т. 168, № 5. – С. 577-582.
18. В.Ю. Тимошенко, Е.А. Константинова, Т. Дитрих. Исследование фотоэдс в структурах пористый Si / Si методом импульсного фотонапряжения // *ФТП*. – 1998. – Т. 32, вып. 5. – С. 613-619.
19. P.K. Kashkarov, E.A. Konstantinova, A.I. Efimova, B.V. Kamenev, M.G. Lisachenko, A.V. Pavlikov, and V.Yu. Timoshenko. Carrier Recombination in Silicon Quantum Wires Surrounded by Dielectric Medium // *Physics of Low-Dimensional Structures*. – 1999. – V. 3/4. – С. 191-202.
20. Б.В. Каменев, Е.А. Константинова, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. Модификация оптоэлектронных свойств пористого кремния, приготовленного в электролите на основе тяжелой воды // *ФТП*. – 2000. – Т. 34, вып. 6. – С. 728-731.
21. M.G. Lisachenko, E.A. Konstantinova, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko. Dielectric effect in silicon quantum wires // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 2000. – V. 182, № 1. – P.297-300.
22. М.Г. Лисаченко, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. Особенности рекомбинации неравновесных носителей заряда в образцах пористого кремния с различной морфологией наноструктур // *ФТП*. – 2002. – Т. 36, вып. 3. – С. 344-348.
23. Е.А. Константинова, Л.А. Осминкина, К.С. Шаров, Е.В. Курепина, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. Взаимодействие молекул диоксида азота с поверхностью кремниевых нанокристаллов в слоях пористого кремния // *ЖЭТФ*. – 2004. – Т. 126, № 10. – С. 857-865.
24. Е.А. Константинова, Ю.В. Рябчиков, Л.А. Осминкина, А.С. Воронцов, П.К. Кашкаров. Влияние адсорбции донорных и акцепторных молекул на рекомбинационные свойства кремниевых нанокристаллов // *ФТП*. – 2004. – Т. 38, № 11. – С. 1386-1391.

25. E.A. Konstantinova, L.A. Osminkina, C.S. Sharov, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov. Influence of NO₂ molecule adsorption on free charge carriers and spin centers in porous silicon // *Phys. stat. sol (a)*. – 2005. – V. 202, №. 8. – P. 1592–1596.
26. A. V. Pavlikov, L. A. Osminkina, E. A. Konstantinova, A. I. Efimova, E. V. Kurepina, V. Yu. Timoshenko, P. K. Kashkarov. Optical study of equilibrium charge carriers in mesoporous silicon // *Phys. stat. sol (c)*. – 2005. – V. 2, №. 9. – P. 3495-3499.
27. Л.А. Осминкина, Е.А. Константинова, К.С. Шаров, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. Роль примеси бора в слоях пористого кремния для активации в них свободных носителей заряда при адсорбции акцепторных молекул // *ФТП*. – 2005. – Т. 39, вып. 3. – С. 365-368.
28. Л.А. Осминкина, А.С. Воронцов, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. Влияние адсорбции молекул пиридина на концентрацию свободных носителей заряда и спиновых центров в слоях пористого кремния // *ФТП*. – 2005. – Т. 39, вып. 4. – С. 482-486.
29. C.S. Sharov, E.A. Konstantinova, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov. Chemical Modification of a Porous Silicon Surface Induced by Nitrogen Dioxide Adsorption // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – P. 4684-4693.
30. А.В. Павликов, Л.А. Осминкина, И.А. Белогорохов, Е.А. Константинова, А.И. Ефимова, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. Роль исходного легирования в эффекте изменения концентрации носителей заряда в пористом кремнии при адсорбции молекул аммиака // *ФТП*. – 2005. – Т. 39, вып. 11. – С. 1385-1388.
31. E.A. Konstantinova, V.A. Demin, A.S. Vorontzov, Yu.V. Ryabchikov, I.A. Belogorokhov, L.A. Osminkina, P.A. Forsh, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko. Electron Paramagnetic Resonance and Photoluminescence Study of Si Nanocrystals – Photosensitizers of Singlet Oxygen Molecules // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2006. – V. 352, № 9-20. – P. 1156-1159.
32. Ю.В. Рябчиков., Э.М. Азметов, Л.А. Осминкина, Е.А. Константинова, П.К. Кашкаров. Влияние адсорбции активных молекул на оптоэлектронные свойства пористого кремния // *Вестник московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия*. – 2006. – Т. 4. – С. 35-38.
33. Е.А. Константинова, В.А. Демин, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. ЭПР-диагностика фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода на поверхности нанокристаллов кремния // *Письма в ЖЭТФ*. – 2007. – Т. 85, вып. 1. – С. 65-68.

Цитируемая литература

1. Rouquerol J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K.

- Recommendations for the characterization of porous solids. // *Pure Appl. Chem.* - 1994. - V. 66, no. 8. - P. 1739-1758.
2. Campbell I. H., Fauchet P. M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // *Sol. St. Comm.* - 1986. - V. 58. - P. 739 - 741.
 3. Cantin J.L., Schoisswohl M., Bardeleben H.J., Zoubir N.H., Vergnat M. Electron-paramagnetic-resonance study of the microscopic structure of the Si (001)-SiO₂ interface // *Phys. Rev. B.* – 1995-II. - V.52, no 16. - P. R11599-R11602.
 4. Кашкаров П.К., Каменев Б.В., Константинова Е.А., Ефимова А.И., Павликов А.В., Тимошенко В.Ю.. Динамика неравновесных носителей заряда в кремниевых квантовых нитях // *УФН.* - 1998. - Т. 168, № 5. - С. 577-582.
 5. Решина И.И., Гук Е.Г. Комбинационное рассеяние и люминесценция пористого кремния // *ФТП.* -1993. - Т. 27, вып. 5. - С. 728-735.
 6. Лисаченко М.Г., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Особенности рекомбинации неравновесных носителей заряда в образцах пористого кремния с различной морфологией наноструктур // *ФТП.* -2002. - Т. 36, вып. 3. - С. 344-348.
 7. Осминкина Л.А., Константинова Е.А., Шаров К.С., Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю. Роль примеси бора в слоях пористого кремния для активации в них свободных носителей заряда при адсорбции акцепторных молекул // *ФТП.* - 2005. - Т. 39, вып. 3. - С. 365-368.
 8. Polisski G., Kovalev D., Dollinger G.G., Sulima T., Koch F. Boron in mesoporous Si — Where have all the carriers gone? // *Physica B.* - 1999. - V.273-274. - P.951-954.
 9. Gross E., Kovalev D., Künzner N., Diener J., Koch F., Timoshenko V.Yu., Fujii M. Spectrally resolved electronic energy transfer from silicon nanocrystals to molecular oxygen mediated by direct electron exchange // *Phys. Rev. B.* - 2003 - V. 68. - P. 115405.
 10. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии // Москва, «Мир», - 1970. – 560 с.
 11. Керрингтон А., Мак-Лечлан А. Магнитный резонанс и его применение в химии // Москва, «Мир», - 1970 – 448 с.