

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

На правах рукописи

Воронцов Александр Сергеевич

**УПРАВЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ
ЗАРЯДА В КРЕМНИЕВОЙ НАНОСТРУКТУРЕ**

Специальность 01.04.10
Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2008

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

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор П.К. Кашкаров

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор В.А. Кульбачинский

доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией А. И. Белогорохов

Ведущая организация:

Физический институт
им. П.Н. Лебедева РАН

Защита состоится «19» июня 2008 года в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.70 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские Горы, д.1, стр. 35, конференц-зал Центра коллективного пользования физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

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

Автореферат разослан « _____ » мая 2008 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.70
доктор физико-математических наук,
профессор

Г.С. Плотников

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Разработка технологий получения объектов нанометрических размеров и изучение их свойств в последнее десятилетие составили самостоятельное направление в физике конденсированного состояния. Учитывая, что кристаллический кремний (с-Si) является базовым материалом современной микроэлектроники и компьютерной техники, актуальным является изучение свойств кремниевых нанокристаллов (nc-Si), которые существенно отличаются от свойств монокристалла. Это связано, во-первых, с уменьшением характерных размеров системы и, соответственно, проявлением в этом случае квантово-размерного эффекта, а во-вторых, со значительным увеличением удельной поверхности материала. Областью применений nc-Si, например, могут быть оптоэлектроника, газовые сенсоры, биомедицина.

Одной из широко распространенных технологий создания ансамблей nc-Si является электрохимическая обработка пластин с-Si в растворах на основе плавиковой кислоты (формирование пористого кремния (ПК)) [1]. Данный метод позволяет получать упорядоченную совокупность кремниевых остатков - нанокристаллов с характерными размерами 1-100 нм. В зависимости от размера пор ПК подразделяется на микропористый (≤ 2 нм), мезопористый (2-50 нм) и макропористый (≥ 50 нм) [2]. В работе [3] была обнаружена эффективная фотолюминесценция при комнатной температуре слоев микро-ПК. Авторы связывали наблюдаемую люминесценцию с квантово-размерным эффектом в наноструктурах пористого слоя. Полученные результаты позволили приступить к разработке кремниевых приборов, излучающих свет в широком спектральном диапазоне. В работе [4] зафиксирована электролюминесценция микро-ПК. Однако фотолюминесцентные и электролюминесцентные структуры на основе ПК деградируют с течением времени, что затрудняет создание на его основе светоизлучающего устройства. В то же время наличие развитой удельной поверхности, достигающей в пределе величины 10^3 м²/г [5] и открытой для воздействия молекул окружающей среды, делает ПК весьма привлекательным

объектом для изучения закономерностей адсорбционных процессов и анализа возможности управления его свойствами путем изменения молекулярного окружения nc-Si в слоях ПК.

Отметим, что по сравнению с микро-ПК, мезо-ПК изучен менее подробно. В то же время, слои ПК с размерами пор от 5 до 50 нм обладают рядом интересных особенностей. Во-первых, в таких структурах квантово-размерный эффект незначителен [6]. Во-вторых, концентрация легирующей примеси в слоях мезо-ПК может достигать уровня, сравнимого с подложкой [7]. В-третьих, в работе [8] установлено, что в мезо-ПК p-типа проводимости могут существовать равновесные свободные носители заряда (снз) (дырки) с достаточно большой концентрацией (10^{16} – 10^{18} см⁻³), чувствительной к диэлектрическому окружению и состоянию поверхности nc-Si. В силу указанных причин мезо-ПК может служить хорошим модельным объектом для изучения способов управления концентрацией снз в пористых полупроводниках, что является важным как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения для создания газовых сенсоров, основанных на использовании кремниевых технологий.

К моменту постановки задач исследования в литературе отсутствовала достоверная информация о влиянии типа проводимости и уровня легирования nc-Si на концентрацию в них снз и спиновых центров, однако такая информация может играть ключевую роль для разработки сенсоров на основе ПК. Не было единой точки зрения в отношении микроскопической модели взаимодействия активных молекул аммиака с поверхностью nc-Si. Осталась нерешенной проблема, касающаяся возможности инвертирования типа проводимости ПК при адсорбции активных молекул.

Цель настоящей диссертационной работы – изучение путей управления концентрацией свободных носителей заряда в слоях мезопористого кремния, сформированных на подложках p- и n-типа проводимости, при адсорбции активных молекул.

Основные научные задачи работы:

1. Изучить влияние адсорбции активных молекул йода, проявляющих свойства акцепторов электронов, на концентрацию снз и спиновых центров в слоях мезо-ПК р- и n-типа проводимости.
2. Изучить влияние адсорбции активных молекул аммиака, проявляющих свойства доноров электронов, на концентрацию снз и спиновых центров в слоях мезо-ПК р- и n-типа проводимости.
3. Исследовать основные механизмы взаимодействия молекул йода и аммиака с $nc-Si$ в слоях ПК.
4. Сформулировать физические принципы управления концентрацией снз в слоях мезо-ПК, сформированных на подложках р- и n-типа проводимости.

Для решения поставленных задач был применен комплекс **методов исследования**, включающий инфракрасную (ИК) Фурье-спектроскопию, спектроскопию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Эксперименты по адсорбции различных молекул проводились на современном вакуумном оборудовании.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением набора взаимно-дополняющих экспериментальных методик, детальным анализом физических явлений и процессов в исследуемых структурах.

Научная новизна результатов, полученных в диссертации:

1. Получены новые данные о влиянии адсорбции молекул йода и аммиака на электронные и оптические свойства ПК. Предложены микроскопические модели взаимодействия указанных молекул с поверхностью $nc-Si$ в слоях мезо-ПК.
2. Представлена новая информация об инжекции свободных электронов в зону проводимости ПК при адсорбции молекул влажного аммиака на поверхности образцов как р-, так и n-типа проводимости.

3. Впервые исследовано влияние адсорбции молекул йода и аммиака на концентрацию спиновых центров в nc-Si p- и n-типа проводимости.

4. Предложен способ управления концентрацией и типом снз в кремниевых наноструктурах посредством адсорбции активных молекул.

Автор защищает:

1. Новые данные о влиянии адсорбции молекул йода и аммиака на электронные и оптические свойства ПК. Микроскопическую модель взаимодействия указанных молекул с поверхностью nc-Si в слоях мезо-ПК.

2. Новую информацию об инжекции свободных электронов в зону проводимости ПК при адсорбции молекул влажного аммиака на поверхности образцов как p-, так и n-типа проводимости.

3. Новые данные о влиянии адсорбции молекул йода и аммиака на концентрацию спиновых центров в nc-Si p- и n-типа проводимости.

4. Способ управления концентрацией и типом снз в кремниевых наноструктурах посредством адсорбции активных молекул.

Научная и практическая значимость работы. Полученные в работе результаты характеризуют зависимость электронных и оптических свойств nc-Si от молекулярного окружения их поверхности. Особую значимость имеет обнаруженный способ управления концентрацией снз посредством адсорбции активных донорных и акцепторных молекул. Такого рода информация может быть полезна при создании газовых сенсоров на основе ПК, а также при разработке альтернативных методов управления концентрацией снз в nc-Si .

Личный вклад. Роль диссертанта в экспериментальных исследованиях и теоретическом анализе полученных результатов является определяющей.

Апробация результатов работы. Результаты, вошедшие в диссертацию, опубликованы в 12 работах, из которых 5 статей в научных журналах и сборниках и 7 тезисов докладов в материалах конференций: Ломоносовские Чтения 2006 секция Физики, Москва, Россия 2006; 5-th International Conference of Porous Semiconductors – Science and Technology PSST-2006; Международная

конференция “Физика низкоразмерных структур”, Кишинев, Молдова 2006; 6-th International Conference of Porous Semiconductors – Science and Technology PSST-2008.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, основных выводов, списка публикаций автора и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 96 страниц машинописного текста, включающих 45 рисунков и 6 таблиц. Библиография содержит 79 наименований.

В руководстве работой активное участие принимала д.ф.-м.н. Е.А. Константинова.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, поставлены задачи исследований, отмечена научная новизна полученных результатов и их практическая ценность, приведены положения, выносимые на защиту, представлен перечень конференций, в рамках которых происходила апробация работы, и список публикаций.

В первой главе представлен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению структурных и оптических свойств ПК. В **разделе 1.1** рассмотрены структурные свойства ПК, перечислены факторы, определяющие морфологию пор и кремниевых нанокристаллов. В **разделе 1.2** приведен обзор работ, связанных с изучением химического состава поверхности nc-Si методом ИК-спектроскопии. Также проводится анализ данных ЭПР спектроскопии ПК. На основании изложенного материала сделан вывод о том, что поверхность свежеприготовленных пленок ПК покрыта преимущественно водородом, а основным типом парамагнитных дефектов в ПК (как в свежеприготовленном, так и в окисленном) являются оборванные связи кремния на границе раздела Si/SiO_2 , так называемые P_b -центры. Представлена таблица, в которой указаны основные полосы поглощения ИК излучения в ПК.

В следующей таблице собрана информация о различных видах P_b -центров в ПК, а именно: указаны параметры сигналов ЭПР, приведена структура обсуждаемых дефектов.

В **разделе 1.3** анализируются оптические свойства пленок ПК. Рассматриваются работы, в которых представлены результаты экспериментальных исследований, посвященных изучению диэлектрической проницаемости ϵ , показателя преломления n и коэффициента поглощения α слоев nc -Si, а также их сравнение с аналогичными величинами для c -Si.

Раздел 1.4 посвящен обоснованию выбора модели Бруггемана (приближение эффективной среды) для описания величины ϵ_{eff} мезо-ПК. В **Разделе 1.5** представлены результаты исследования равновесных $снз$ в нанокристаллах мезо-ПК. Описаны способы расчета концентрации $снз$ в ПК, базирующиеся на анализе положения плазменного минимума в спектре ИК отражения с использованием классической модели Друде. Отмечается, что концентрация $снз$ может достигать величин 10^{16} – 10^{18} $см^{-3}$ и является весьма чувствительной к диэлектрическому окружению nc -Si.

В **разделе 1.6** представлены данные по влиянию адсорбции активных молекул на электронные и оптические свойства мезо-ПК. Рассматривается возможность управления концентрацией $снз$ в nc -Si посредством изменения их поверхностного покрытия в процессе адсорбции активных молекул.

В заключении данной главы в **разделе 1.7** сформулированы выводы из обзора литературы и поставлены задачи исследования.

Во **второй главе** приведены данные об исследованных в работе образцах, описаны методики, с помощью которых проводились эксперименты. Представлены способы получения и очистки адсорбатов. **Раздел 2.1** посвящен методике приготовления образцов. Слои мезо-ПК формировались на пластинах монокристаллического кремния c -Si:B (100) p - и c -Si:As (100) n -типа проводимости путем электрохимического травления в растворе плавиковой кислоты и этанола $HF(48\%):C_2H_5OH$, взятых в пропорции 1:1, при различных

плотностях тока j . Толщины образцов контролировались с помощью оптического микроскопа. Пористость полученных образцов определялась гравиметрическим методом. Удельная поверхность образцов была определена по адсорбционным данным (по теории БЭТ) в институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. В таблице 1 представлен перечень параметров приготовления, интегральные характеристики и используемые в работе обозначения образцов мезо-ПК.

Таблица 1 Перечень параметров приготовления, интегральные характеристики и обозначения образцов ПК.

Тип подложки	Удельное сопротивление подложки, Ом·см	Плотность тока травления, мА/см ²	Время травления, мин	Пористость образца, %	Удельная поверхность, м ² /г	Образец
КДБ (100)	0.003-0.006	20	35	68	300	I
КДБ (100)	0.010-0.020	50	20	50	325	II
КЭМ (100)	0.001-0.005	80	20	60	440	III

Далее (**раздел 2.2**) обсуждаются способы получения и очистки адсорбатов. Газообразный аммиак (NH_3) был получен из его водного раствора путем двойной перегонки с осушением, также использовался 20% водный раствор NH_3 . В экспериментах использовался йод (I_2) (99,9%) марки ОСЧ. В **разделе 2.3** описаны экспериментальные установки и приборы, использованные в работе. Измерение спектров пропускания инфракрасного излучения образцов ПК осуществлялось с использованием ИК-спектрометра с обратным Фурье – преобразованием Bruker IFS 66v/S в спектральном диапазоне 6000 - 400 см⁻¹ и разрешением 2 см⁻¹. Для адсорбционных измерений использовалась вакуумная ИК-ячейка, в которую помещались исследуемые образцы мезо-ПК. Измерения спектров ЭПР исследуемых образцов проводились на спектрометре BRUKER

ELEXSYS 500 (рабочая частота 9,5 ГГц - X-диапазон, чувствительность $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гц). В разделе 2.4 описан метод расчета концентрации снз в слоях мезо-ПК.

Третья глава посвящена исследованию влияния адсорбции молекул йода, являющихся акцепторами электронов, на электронные и оптические свойства кремниевых наноструктур р- и n-типа проводимости. В разделе 3.1 приведены результаты экспериментов по изучению влияния адсорбции молекул I_2 на концентрацию снз и спиновых центров в мезо-ПК р-типа проводимости

(образцы I и II). На рисунке 1 представлены спектры коэффициентов поглощения $\alpha(\nu)$ образцов I и II в вакууме, в атмосфере молекул йода и при последующем вакуумировании. В спектрах свежеприготовленных образцов, измеренных в вакууме, (рис.1 (кр.1)) наблюдаются полосы, приписываемые поглощению на валентных колебаниях $Si-H_x$ ($x=1,2,3$) ($\nu = 2050-2170 \text{ см}^{-1}$), на ножничных колебаниях $Si-H_2$ ($\nu = 910 \text{ см}^{-1}$) и на деформационных колебаниях $Si-H_x$ ($x=1,2,3$) ($\nu = 600-760 \text{ см}^{-1}$). Наличие данных полос свидетельствует о водородном покрытии

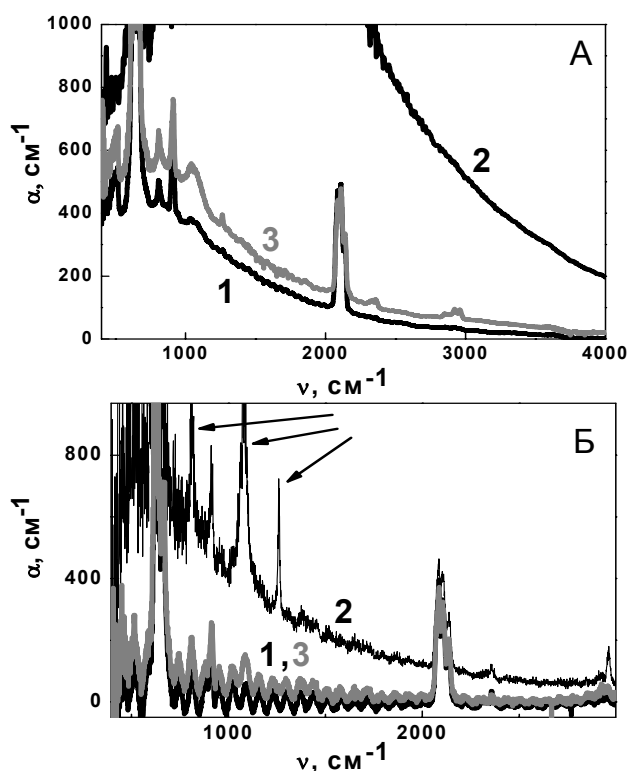


Рисунок 1 Спектры коэффициента поглощения образцов I (а) и II (б), измеренные в следующих условиях: в вакууме $P = 10^{-5}$ Торр (1), в атмосфере молекул йода $P_{I_2} = 10^{-1}$ Торр (2) и при последующем вакуумировании до $P = 10^{-5}$ Торр (3).

поверхности nc-Si. Наряду с поглощением на поверхностных связях, в спектре

образца I наблюдается монотонное возрастание величины α с уменьшением волнового числа, обусловленное поглощением ИК излучения снз. После адсорбции молекул I_2 происходит значительный рост величины $\alpha(\nu)$ для обеих серий образцов (рис.1, кр.2). Последующее вакуумирование приводит к практически полному восстановлению исходного спектра (рис.1, кр.3). Для образцов II наряду с ростом величины $\alpha(\nu)$, было зафиксировано появление новых полос поглощения на частотах 810 см^{-1} , 1080 см^{-1} и 1260 см^{-1} (указаны стрелками на рис.1(б)), которые практически полностью исчезали при последующем вакуумировании образца до 10^{-5} Торр (рис.1(б), кр.3). Повторный напуск молекул I_2 в ячейку с ПК вновь приводил к появлению полос поглощения на указанных частотах. Следует отметить, что изолированные (невзаимодействующие с поверхностью твердого тела) молекулы I_2 не активны в ИК-диапазоне, поскольку имеют нулевой дипольный электрический момент. Появление новых полос в ИК-спектре в атмосфере молекул I_2 позволяет предположить, что адсорбированные на поверхности nc-Si молекулы адсорбата взаимодействуют с кристаллическим полем решетки. В результате в молекулах I_2 происходит перераспределение электронной плотности и, соответственно, возникает индуцированный дипольный электрический момент, что в свою очередь обуславливает появление указанных полос поглощения ИК-излучения адсорбированными молекулами. Таким образом, можно предположить, что наблюдаемые полосы поглощения обусловлены адсорбированными на поверхности nc-Si молекулами I_2 .

Для контроля концентрации дефектов и выяснения их роли в процессе взаимодействия молекул I_2 с поверхностью nc-Si были измерены спектры ЭПР исследуемых образцов. Характерная структура спектра и рассчитанная величина $g_{\text{eff}} = 2.0055 \pm 0.0005$ свидетельствуют о том, что детектируемый сигнал обусловлен P_b -центрами. Адсорбция молекул I_2 приводила к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР. Последующая откачка в вакууме не приводила к полному восстановлению сигнала. Была рассчитана концентрация дефектов в образцах ПК, которая составляла 10^{17} см^{-3} .

В пункте 3.2 приводятся данные по взаимодействию молекул йода с поверхностью слоев мезо-ПК n-типа проводимости (образцы III). Исходные слои ПК в вакууме характеризуются преимущественно водородным покрытием поверхности, как и образцы p-типа I и II. Как и в случае образцов I и II, адсорбция молекул I_2 приводила к появлению новых линий поглощения на частотах 810 см^{-1} , 1080 см^{-1} и 1260 см^{-1} (за которые ответственны адсорбированные на поверхности nc-Si молекулы I_2), а также к увеличению поглощения ИК излучения на снз. Однако для слоев мезо-ПК n-типа изменение концентрации снз являлось лишь частично обратимым в цикле напуск молекул адсорбата-последующее вакуумирование. По спектрам ЭПР (рис. 2) было рассчитано, что число детектируемых P_b -центров в образцах III составляло 10^{18} см^{-3} . Таким образом, адсорбция молекул йода не приводила к заметному дефектообразованию на поверхности nc-Si, а наблюдаемые вариации интенсивности сигнала ЭПР можно объяснить перезарядкой исходных P_b -центров.

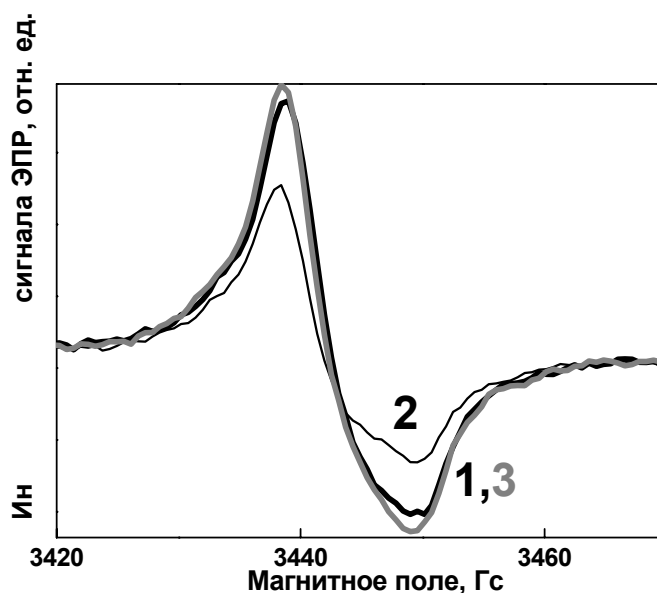


Рисунок 2 Спектры ЭПР образцов III измеренные в следующих условиях: в вакууме 10^{-5} Торр (1); в атмосфере молекул аммиака при $P_{I_2}=10^{-1}$ Торр (2) и при последующем вакуумировании до $P = 10^{-5}$ Торр.

В разделе 3.3 на основе анализа экспериментальных данных предложена модель взаимодействия молекул йода с поверхностью кремниевых наноструктур. В таблице 2 приведены рассчитанные из спектров коэффициента

поглощения $\alpha(\nu)$ концентрации снз в образцах мезо-ПК I, II, III в вакууме и в атмосфере молекул йода.

Таблица 2 Значения концентрации свободных носителей в образцах мезо-ПК I, II, III в вакууме и в атмосфере молекул йода.

Образец	Концентрация свободных носителей N , см^{-3}		
	Исходная, в вакууме	в атмосфере молекул йода $P_{I_2} = 10^{-1}$ Торр	При откачке в вакууме $P = 10^{-5}$ Торр.
I	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{18}$	$7 \cdot 10^{17}$
II	$1 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{17}$
III	$2 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{18}$

Видно, что при адсорбции молекул I_2 происходит рост концентрации снз в *nc-Si* образцов I и II. Однако концентрация снз в атмосфере молекул йода не превышает уровень легирования исходной подложки (для образца I, II $N_{\text{снз}}$ в подложке составляет $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, соответственно). Известно, что молекулы йода при адсорбции на поверхность кремния образуют комплекс с донорно-акцепторной связью $I^\delta Si^{+\delta}$. Увеличение концентрации свободных дырок может быть объяснено образованием анионов I_2^- на поверхности нанокристаллов ПК. Такие адсорбционные комплексы с переносом заряда могут выполнять функции легирующей примеси. Этому соответствует появление соответствующих акцепторных уровней в запрещенной зоне *nc-Si*. Данные уровни, по-видимому, являются достаточно глубокими, т.е. не могут сами по себе обеспечить появление свободных дырок в ПК при комнатной температуре. Однако, ввиду малых размеров нанокристаллов возможно кулоновское взаимодействие между адсорбированными молекулами I_2 и P_b -центрами, которое приводит к возникновению донорно-акцепторных пар ($P_b^+ - I_2^-$). Образование подобных пар вызывает рост концентрации свободных дырок ввиду “пассивации” P_b -центров, которые, будучи положительно

заряженными, перестают быть центрами захвата дырок. В результате, появление снз может быть описано следующим уравнением реакции: $P_b^+ + I_2 \rightarrow P_b^0 + I_2 + h^+ \rightarrow (P_b^+ - I_2^-) + h^+$, т.е. в объем nc-Si выбрасываются свободные дырки. При этом в nc-Si концентрация свободных дырок определяется уровнем легирования бором и степенью пассивации исходных P_b -центров адсорбированными молекулами.

Для образцов III адсорбция молекул йода также приводит к росту концентрации снз. Данный факт может быть обусловлен как ростом концентрации свободных электронов (основных носителей заряда), так и дырок (неосновных носителей заряда) в исследуемых образцах. Обсудим, какой процесс является наиболее вероятным. Как уже отмечалось выше, молекулы I_2 проявляют свойства акцепторов при адсорбции на поверхности кремния. Тогда можно предположить, что в атмосфере йода происходит образование мелких акцепторных состояний I_2^- на поверхности nc-Si. Это, в свою очередь, приводит к компенсации исходной примеси в образцах и инвертированию в них электронного типа проводимости на дырочный. Для исходных образцов концентрация свободных электронов в вакууме составляет $N = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. После адсорбции молекул I_2 , которая, согласно представленной гипотезе, приводит к изменению типа основных носителей заряда, концентрация теперь уже свободных дырок составляет $N = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Последующее вакуумирование приводит к уменьшению концентрации свободных дырок до величины $N = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Как видно из приведенных данных, для слоев мезо-ПК n-типа изменение концентрации снз является лишь частично обратимым в цикле напуск молекул адсорбата - последующее вакуумирование. Кроме того, после адсорбции молекул I_2 уменьшается поглощение на валентных колебаниях Si-H_x (x=1,2,3) и происходит смещение данной полосы поглощения в область больших частот (рис.3). Также необратимо уменьшается полоса поглощения на ножничных колебаниях Si-H₂ (рис.3). Указанные вариации полос поглощения, обусловленных Si-H_x связями, можно объяснить частичным замещением Si-H связей на поверхности образцов на Si-I связи. Образование Si-I связей является

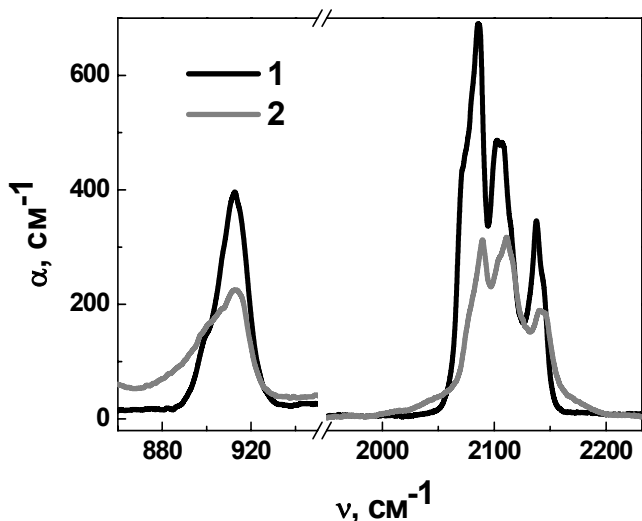


Рисунок 3 Фрагменты спектров поглощения на ножничных Si-H₂ и валентных Si-H_x связях для исходных образцов III в вакууме P = 10⁻⁵ Торр (кр.1) и при последующей откачке в вакууме P = 10⁻⁵ Торр после адсорбции молекул I₂ (кр. 2)

вариации полос поглощения, обусловленных Si-H связями, в nc-Si p-типа не зафиксированы. По-видимому, это обусловлено наличием свободных (или захваченных на дефектах) электронов в nc-Si n-типа. Действительно, большое сродство к электрону молекул I₂ обеспечивает более эффективное взаимодействие молекул I₂ с поверхностью nc-Si n-типа, в то время как для nc-Si p-типа адсорбция протекает преимущественно на дефектах.

В главе 4 рассматривается влияние адсорбции молекул аммиака

отличительной чертой адсорбции молекул I₂ на поверхности nc-Si n-типа по сравнению с nc-Si p-типа. Действительно, в пределах чувствительности метода

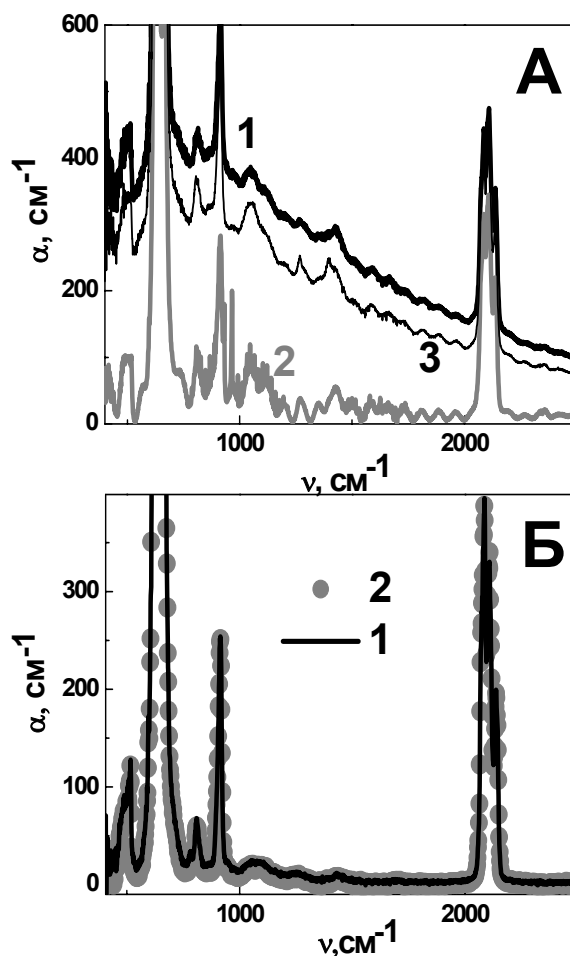


Рисунок 4 Спектры коэффициента поглощения образцов I (а) и II (б), измеренные в следующих условиях: вакуум P=10⁻⁵ Торр (1), в атмосфере молекул сухого аммиака P_{NH₃} =50 Торр (2) и после откачки в вакууме P=10⁻⁵ Торр в течение 1.5 часа (3).

на электронные и оптические свойства кремниевых наноструктур р- и n-типа проводимости. На рисунке 4 представлены спектры коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$ слоев ПК I (а) и II (б) в вакууме $P = 10^{-5}$ Торр (1), при адсорбции молекул сухого аммиака $P_{NH_3} = 50$ Торр (2), после 1.5 часов откачки в вакууме $P = 10^{-5}$ Торр.

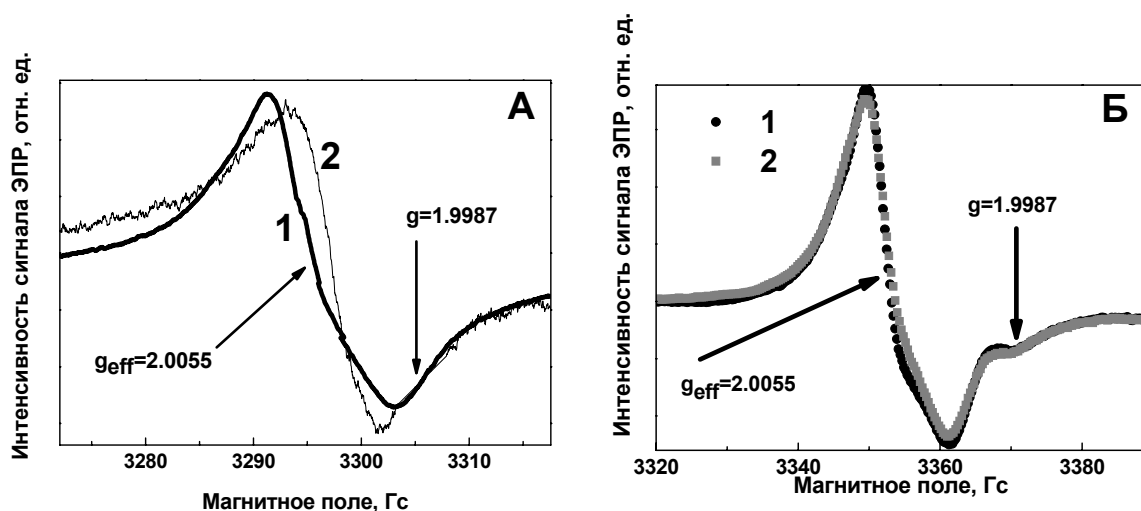


Рисунок 5 Спектры ЭПР образцов II (а) III (б) измеренные при температуре $T=77$ К в следующих условиях: в вакууме 10^{-5} Торр (1); в атмосфере молекул сухого аммиака при $P_{NH_3} = 50$ Торр (2).

Отметим, что для образцов I в вакууме наряду с поглощением на поверхностных связях фиксировалось поглощение на снз. Было установлено, что адсорбция молекул сухого аммиака на поверхности образцов I приводила к обратимому уменьшению величины поглощения на снз по сравнению со свежеприготовленным образцом (кривые 1 и 2 на рис. 4). Для образцов II величина поглощения на снз была неизменной в интервале исследуемых давлений P_{NH_3} . Было установлено, что адсорбция молекул сухого аммиака на поверхности образцов III не приводит к изменению спектра коэффициента поглощения исследуемых слоев. На рисунке 5 показаны спектры ЭПР свежеприготовленных образцов II и III измеренные при температуре $T=77$ К. Рассчитанная величина $g_{\text{eff}} = 2.0055 \pm 0.0005$ исходных образцов ПК и в атмосфере молекул аммиака указывает на то, что регистрируемые дефекты

представляют собой P_b - центры. Адсорбция молекул сухого аммиака практически не меняет концентрацию исходных дефектов. Отметим, что в спектрах ЭПР образцов I и II (Рис.5, а) в атмосфере сухого аммиака сигнал ЭПР с g фактором 1.9987 ± 0.0005 , обусловленный свободными электронами в зоне проводимости ПК, не наблюдается. Для образцов III (Рис.5, б) в спектре наблюдается слабо разрешенная линия с g-фактором 1.9987 ± 0.0005 , соответствующая свободным электронам в зоне проводимости ПК. В таблице 3 представлены концентрации свободных носителей, плотности дефектов и свободных электронов в образцах ПК I, II, III.

Таблица 3 Значения концентрации свободных носителей, плотности дефектов и свободных электронов в образцах ПК I, II, III.

Образец	Концентрация свободных носителей N , см^{-3}		Плотность дефектов N_s , см^{-3}		Концентрация свободных электронов N_e , см^{-3}	
	Исходная	В атмосфере молекул сухого аммиака $P_{\text{NH}_3} = 50$ Торр	Исходная	В атмосфере молекул сухого аммиака $P_{\text{NH}_3} = 50$ Торр	Исходная	В атмосфере молекул сухого аммиака $P_{\text{NH}_3} = 50$ Торр
I	$2 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$	-	-
II	$3 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$	-	-
III	$2 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$

В разделе 4.2 рассматривается влияние адсорбции молекул влажного аммиака, являющегося донором электронов, на концентрацию снз и спиновых центров в мезо-ПК. Было установлено, что для образцов I (Рис.6) адсорбция паров молекул аммиака приводила к немонотонной зависимости величины $\alpha(\nu)$. При давлении $P_{\text{NH}_3} = 2$ Торр фиксируется уменьшение поглощения на снз, а при $P_{\text{NH}_3} = 20$ Торр коэффициент поглощения резко возрастает. В случае образцов II

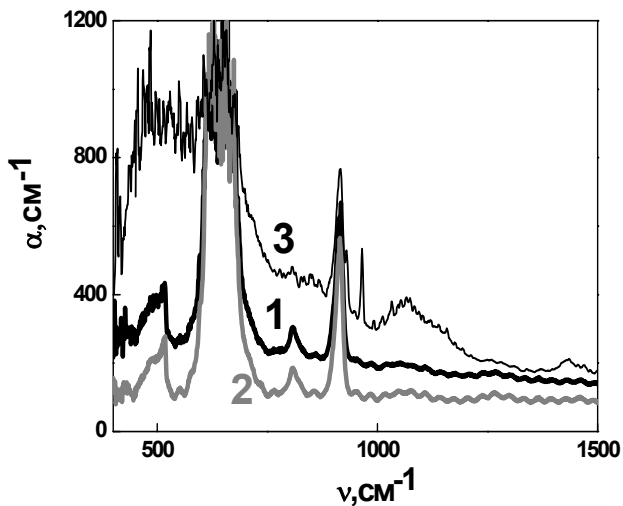


Рисунок 6 Спектры коэффициента поглощения α образцов I, измеренные при следующих условиях: в вакууме $P=10^{-5}$ Торр (1), при адсорбции молекул аммиака из 20% водного раствора $P_{NH_3} = 2$ Торр (2), $P_{NH_3} = 20$ Торр (3).

напуск молекул при $P_{NH_3} < 2$ Торр – откачка. Последующее вакуумирование молекул аммиака при давлениях $P_{NH_3} > 10$ Торр не приводило к восстановлению исходной величины коэффициента поглощения α .

На рис. 7 представлены спектры ЭПР образцов I при различных условиях. В атмосфере аммиака был зафиксирован сигнал ЭПР с g фактором 1.9987 ± 0.0005 , обусловленный свободными электронами в зоне проводимости, что подтверждает

адсорбция при малых давлениях паров аммиака не приводила к изменению поглощения на снз, а при $P_{NH_3} = 20$ Торр наблюдался рост величины α .

Следует отметить, что с ростом давления паров аммиака в спектрах образцов I и II появляются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями Si-O-Si ($\nu = 1050-1100$ cm^{-1}). Проведенные эксперименты показали, что поглощение на снз обратимо в циклах

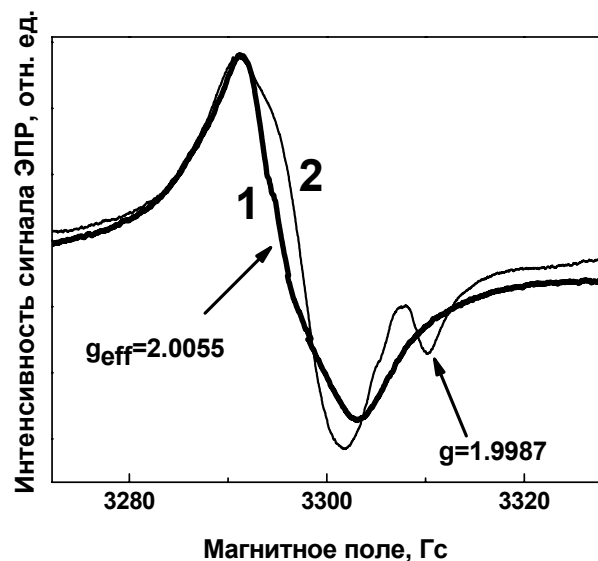


Рисунок 7 Спектры ЭПР образцов I, измеренные при температуре $T=77$ К в следующих условиях: в вакууме 10^{-5} Торр (1); в атмосфере молекул аммиака, полученных из 20% водного раствора при $P_{NH_3} = 20$ Торр (2).

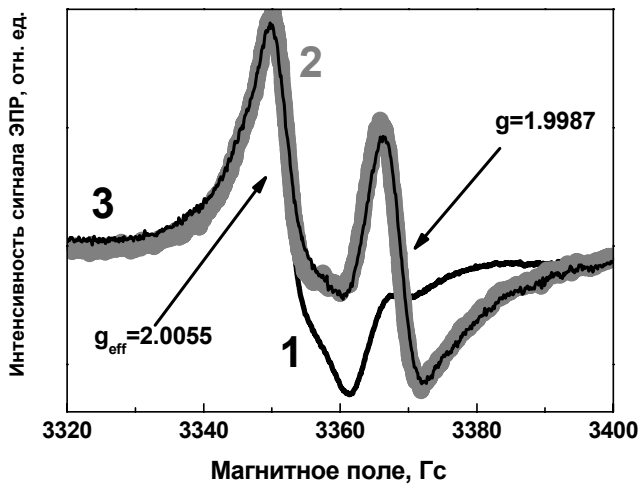


Рисунок 8 Спектры ЭПР образцов III, измеренные при температуре $T=77$ К в следующих условиях: в вакууме 10^{-5} Торр (1); в атмосфере молекул аммиака при $P_{\text{NH}_3} = 20$ Торр (2) и при последующей откачке в вакууме до $P = 10^{-5}$ Торр.

Данный эффект был необратим в цикле напуск молекул аммиака $P_{\text{NH}_3} = 20$ Торр – последующая откачка. Адсорбция молекул влажного аммиака приводила к монотонному росту коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$ на снз во всем интервале исследуемых давлений. В таблице 4 представлены значения концентраций свободных носителей в образцах мезо-ПК при различных давлениях влажного аммиака.

Таблица 4 Значения концентраций свободных носителей в образцах I, II, III и при различных давлениях влажного аммиака по данным ИК-спектроскопии.

Образец	Концентрация свободных носителей N , см^{-3}		
	Исходная	В атмосфере молекул аммиака при $P_{\text{NH}_3} = 2$ Торр	В атмосфере молекул аммиака при $P_{\text{NH}_3} = 20$ Торр
I	$1 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{18}$
II	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{18}$
III	$1 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{18}$

наше предположение о том, что при адсорбции молекул аммиака с парами воды происходит инжекция электронов в зону проводимости мезо-ПК. Было установлено, что адсорбция аммиака не приводила к существенному изменению концентрации P_b - центров во всем интервале исследуемых давлений, величина N_s составляла 10^{17} см^{-3} . В случае образцов III адсорбция молекул аммиака из водного раствора приводила к росту сигнала от свободных электронов в зоне

Для образцов III максимальные концентрации свободных электронов при адсорбции молекул аммиака, рассчитанные по спектрам ЭПР, составляли $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что согласуется по порядку величины с концентрациями снз , полученными из анализа ИК-спектров. Отметим, что рассчитанные по спектрам ЭПР значения максимальных концентрации свободных электронов для образцов I и II при адсорбции молекул аммиака, полученных из водного раствора, составляли 10^{17} см^{-3} , что существенно меньше концентрации снз , рассчитанной по спектрам коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$. Поскольку из ИК-спектров нельзя определить знак свободных носителей заряда в кремниевых наноструктурах, то можно предположить, что в исследуемых образцах наряду с электронами могут присутствовать и дырки. Чтобы проверить влияние молекул воды на концентрацию снз и спиновых центров, были измерены ИК- и ЭПР спектры в атмосфере данных молекул. Было установлено, что для образцов мезо-ПК адсорбция молекул воды не приводила к росту поглощения на снз , и в спектрах ЭПР не фиксировался сигнал, обусловленный свободными электронами в зоне проводимости, а для образцов III амплитуда сигнала ЭПР, соответствующего свободным электронам ($g=1.9987 \pm 0.0005$), не меняется. В **пункте 4.3** обсуждается модель взаимодействия молекул аммиака с поверхностью nc-Si . Как следует из данных ЭПР спектроскопии, адсорбция сухого аммиака на поверхности ПК p- и n-типов проводимости не приводит к существенному изменению их ЭПР спектров. В то же время адсорбция молекул аммиака в присутствии водяных паров в случае p-типа ведет к появлению линии ЭПР с g -фактором 1.9987 ± 0.0005 , соответствующим свободным электронам в зоне проводимости ПК, а в случае n-типа – к росту интенсивности указанной линии ЭПР. Из анализа ИК-спектров следует, что концентрация снз уменьшается при адсорбции сухого аммиака на образцах p-типа и остается неизменной в случае образцов n-типа. В атмосфере влажного аммиака поглощение ИК-излучения на снз ($P_{\text{NH}_3} = 20 \text{ Торр}$) увеличивается на всех исследуемых образцах. Анализируя полученные данные, можно предположить, что при адсорбции молекул сухого аммиака формируются центры захвата снз

(дырок) – NH_3^+ . В случае адсорбции молекул влажного аммиака происходит рост концентрации nhz на образцах обоих типов проводимости, и параллельно детектируется увеличение сигнала ЭПР от свободных электронов. Следовательно, адсорбция аммиака в присутствии молекул воды приводит к формированию в исследуемых образцах мелких донорных состояний по следующему механизму: $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH \rightarrow NH_4^+ + OH^-$ и $OH^- \rightarrow OH + e^-$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В работе изучены пути управления концентрацией свободных носителей заряда в слоях мезопористого кремния, сформированных на подложках р- и n-типа проводимости, при адсорбции активных молекул. Были получены следующие основные результаты:

1. Показано, что в процессе адсорбции молекул йода I_2 увеличивается концентрация свободных носителей заряда в слоях мезо-ПК, при этом результирующая концентрация носителей заряда в образцах определяется типом и уровнем легирования подложек, использованных при формировании ПК.
2. Обнаружен рост концентрации свободных носителей заряда в образцах р-типа проводимости, что объясняется формированием на поверхности мезо-ПК донорно-акцепторных пар $P_b^+ - I_2^-$, в результате чего дефекты перестают быть центрами захвата дырок, в объем нанокристаллов Si выбрасываются свободные дырки, и их концентрация приближается к уровню легирования исходной монокристаллической подложки. В образцах мезо-ПК n-типа наблюдается инвертирование типа проводимости с электронного на дырочный, обусловленное, по-видимому, формированием мелких акцепторных состояний на поверхности $nc-Si$.
3. Методами ИК и ЭПР спектроскопии исследовано влияние адсорбции молекул специально осушенного аммиака на электронные свойства пористого кремния р- и n-типа. Обнаружено уменьшение концентрации

свободных носителей заряда в атмосфере аммиака в образцах р-типа, в то время как в образцах n-типа данная величина оставалась неизменной. Адсорбция молекул аммиака не влияла на концентрацию исходно присутствующих во всех исследуемых образцах P_b - центров и не приводила к образованию новых спиновых центров.

4. При адсорбции молекул влажного аммиака в образцах ПК р-типа проводимости зафиксирован сигнал ЭПР от свободных электронов в зоне проводимости. Методом ЭПР в атмосфере молекул влажного аммиака обнаружено увеличение концентрации свободных электронов в ПК n-типа по сравнению с образцами в вакууме. Рассчитанные значения концентраций свободных электронов согласуются по порядку величины со значениями концентраций свободных носителей заряда, полученными методом ИК-спектроскопии.
5. На основе полученных данных предложена модель, описывающая взаимодействие молекул адсорбата с кремниевыми нанокристаллами. Согласно этой модели в атмосфере специально осушенного аммиака происходит образование адсорбционно-индуцированных центров захвата дырок, а при адсорбции молекул влажного аммиака образуются адсорбционно-индуцированные мелкие донорные состояния, которые наряду с состояниями исходной легирующей примеси и поверхностных дефектов определяют концентрацию носителей заряда в кремниевых нанокристаллах пористого слоя после адсорбции аммиака.

Цитируемая литература:

- [1] Bisi O. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics / O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi // Surface Science Report. – 2000. – № 38. – P. 1-126.
- [2] Rouquerol J. Recommendations for the characterization of porous solids / J. Rouquerol [et al.] // Pure&Appl. Chem. – 1994. – № 66 (8). – P. 1739-1758.

- [3] Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L.T. Canham // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. - № 57 (10). – P. 1046-1048.
- [4] Halimaoui A. Electroluminescence in the visible range during anodic oxidation of porous silicon films / A. Halimaoui [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. - № 59 (3). – P.306-304.
- [5] Canham L.T. Characterization of microporous Si by flow calorimetry: Comparison with a hydrophobic SiO₂ molecular sieve / L.T. Canham, A.J. Groszek // *J. Appl. Phys.* – 1992. – № 72 (4). – P.1558-1565.
- [6] Cullis A.G. The structural and luminescence properties of porous silicon / A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott // *J. Appl. Phys.* – 1997. – № 82 (3). – P. 909-965.
- [7] Polisski G. Boron in mesoporous Si — Where have all the carriers gone? / G. Polisski [et al.] // *Physica B.* – 1999. – № 273-274. – P. 951-954.
- [8] Timoshenko V.Yu. Free charge carriers in mesoporous silicon / V.Yu. Timoshenko [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2001. – № 64. – P. 085314.

Основные результаты опубликованы в следующих статьях:

- A1. Константинова Е.А. Влияние адсорбции донорных и акцепторных молекул на рекомбинационные свойства кремниевых нанокристаллов./ Е.А. Константинова [и др.] // *ФТП.* – 2004. – № 38 (11). – С.1386-1391.
- A2. Osminkina L. Influence of iodine molecule adsorption on electronic properties of porous silicon studied by FTIR and EPR spectroscopy / L. Osminkina [et al.] // *Phys. Status Solidi (c).* – 2007. – № 4 (6). – P. 2121-2125.
- A3. Kashkarov P. Control of charge carrier density in mesoporous silicon by adsorption of active molecules / P. Kashkarov [et al.] // *Phys. Status Solidi (a).* – 2007. – №. 204(5). – P.1404-1407.
- A4. Воронцов А.С. Модификация свойств пористого кремния при адсорбции молекул йода / А.С. Воронцов [и др.] // *ФТП.* – 2007. – № 41(8) – С. 972-976.

A5. Pavlikov A. Effect of ammonia adsorption on charge carriers in mesoporous silicon of n- and p- type conductivity / A. Pavlikov [et al.] // Phys. Status Solidi (c). – 2007. – № 4(6). – P. 2126-2130.