

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 ( $\leq 2$  нм), мезопористый (2-50 нм) и макропористый ( $\geq 50$  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  $10^3$  м<sup>2</sup>/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<sup>-3</sup>), 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 пс-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 пс-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  $\text{nc-Si}$  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  $\text{nc-Si}$  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  $\text{nc-Si}$  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  $\text{nc-Si}$  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  $\text{nc-Si}$ .

**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  $\epsilon$ , показателя преломления  $n$  и коэффициента поглощения  $\alpha$  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  $\epsilon_{\text{eff}}$  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  $10^{16}$ – $10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  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  $\text{HF}(48\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 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.

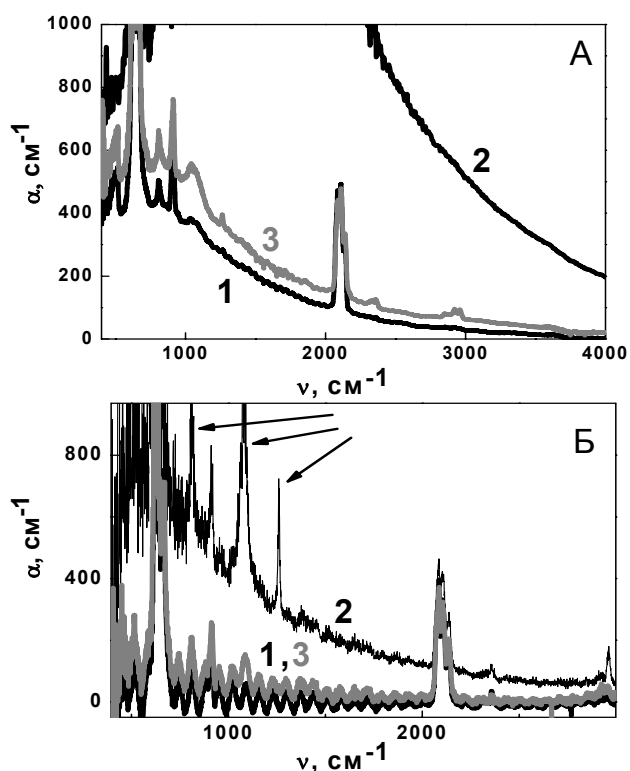
Тип подложки	Удельное сопротивление подложки, Ом·см	Плотность тока травления, мА/см <sup>2</sup>	Время травления, мин	Пористость образца, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Образец
КДБ (100)	0.003-0.006	20	35	68	300	I
КДБ (100)	0.010-0.020	50	20	50	325	II
КЭМ (100)	0.001-0.005	80	20	60	440	III

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<sup>-1</sup> и разрешением 2 см<sup>-1</sup>. 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



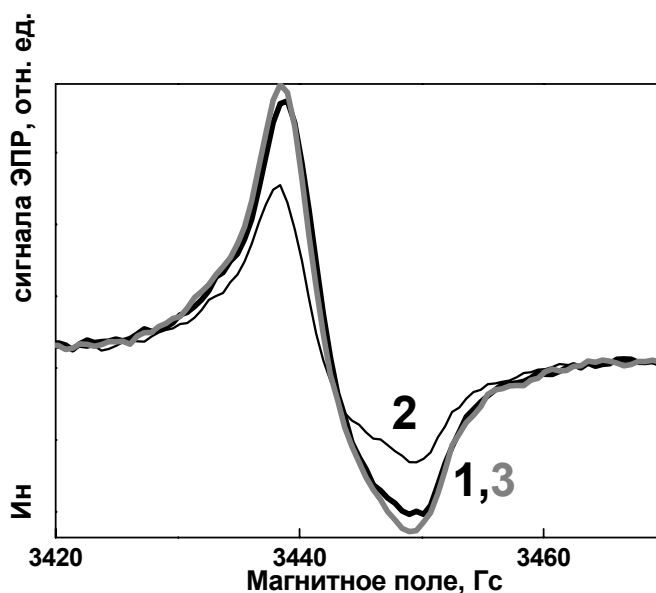
**Рисунок 1** Спектры коэффициента поглощения образцов I (а) и II (б), измеренные в следующих условиях: в вакууме  $P = 10^{-5}$  Торр (1), в атмосфере молекул йода  $P_{I_2} = 10^{-1}$  Торр (2) и при последующем вакуумировании до  $P = 10^{-5}$  Торр (3).

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

образца I наблюдается монотонное возрастание величины  $\alpha$  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  $810\text{ см}^{-1}$ ,  $1080\text{ см}^{-1}$  и  $1260\text{ см}^{-1}$  (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  $10^{17}\text{ см}^{-3}$ .

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  $810\text{ см}^{-1}$ ,  $1080\text{ см}^{-1}$  и  $1260\text{ см}^{-1}$  (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  $10^{18}\text{ см}^{-3}$ . 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.

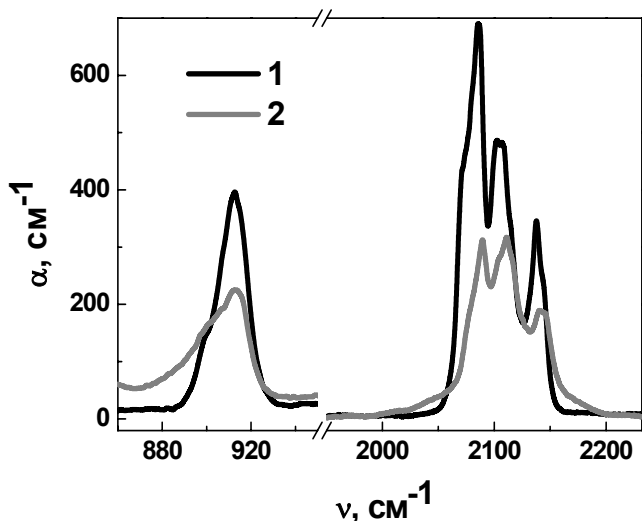
**Таблица 2** Значения концентрации свободных носителей в образцах мезо-ПК I, II, III в вакууме и в атмосфере молекул йода.

Образец	Концентрация свободных носителей $N$ , $\text{см}^{-3}$		
	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  $N_{снз}$  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<sub>x</sub> (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-H<sub>2</sub> (рис.3). Указанные вариации полос поглощения, обусловленных Si-H<sub>x</sub> связями, можно объяснить частичным замещением Si-H связей на поверхности образцов на Si-I связи. Образование Si-I связей является

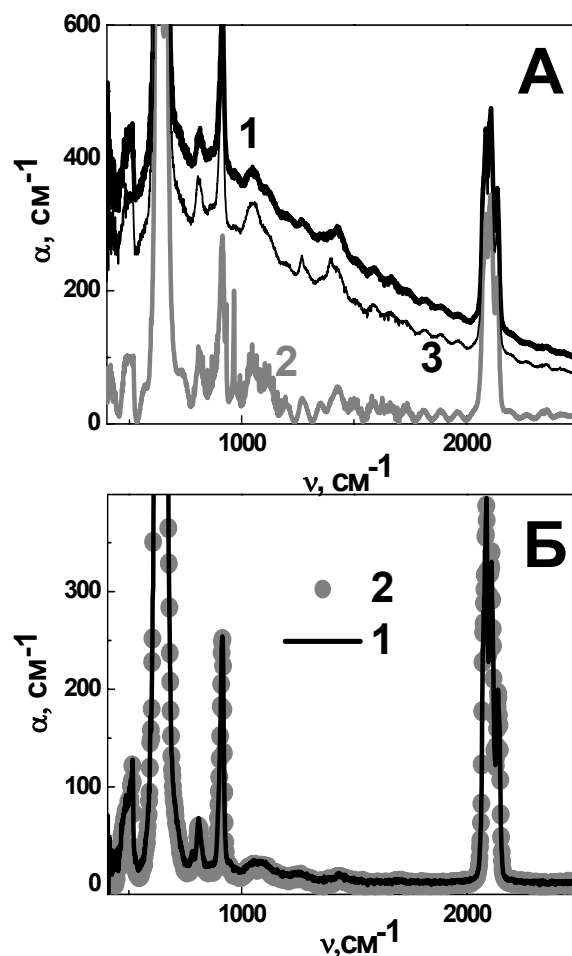


**Рисунок 3** Фрагменты спектров поглощения на ножничных Si-H<sub>2</sub> и валентных Si-H<sub>x</sub> связях для исходных образцов III в вакууме P = 10<sup>-5</sup> Торр (кр.1) и при последующей откачке в вакууме P = 10<sup>-5</sup> Торр после адсорбции молекул I<sub>2</sub> (кр. 2)

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 I<sub>2</sub> обеспечивает более эффективное взаимодействие молекул I<sub>2</sub> с поверхностью nc-Si n-типа, в то время как для nc-Si p-типа адсорбция протекает преимущественно на дефектах.

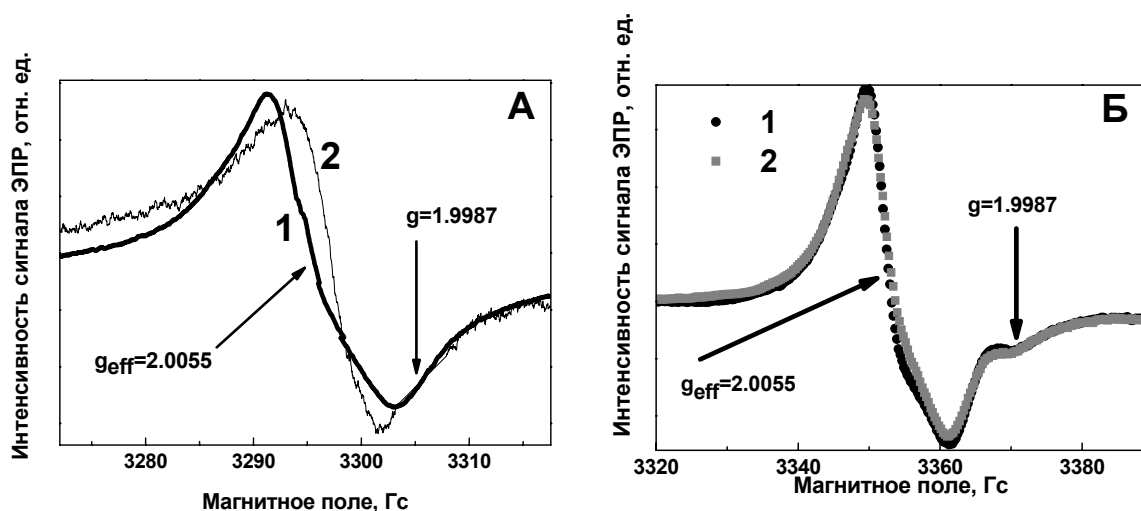
В главе 4 рассматривается влияние адсорбции молекул аммиака

отличительной чертой адсорбции молекул I<sub>2</sub> 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<sup>-5</sup> Торр (1), в атмосфере молекул сухого аммиака P<sub>NH<sub>3</sub></sub> =50 Торр (2) и после откачки в вакууме P=10<sup>-5</sup> Торр в течение 1.5 часа (3).

на электронные и оптические свойства кремниевых наноструктур p- 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

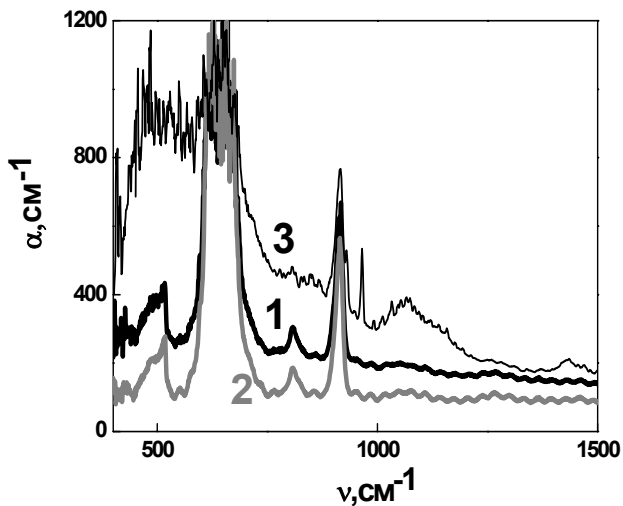


представляют собой  $P_b$ - центры. Адсорбция молекул сухого аммиака практически не меняет концентрацию исходных дефектов. Отметим, что в спектрах ЭПР образцов I и II (Рис.5, а) в атмосфере сухого аммиака сигнал ЭПР с g фактором  $1.9987 \pm 0.0005$ , обусловленный свободными электронами в зоне проводимости ПК, не наблюдается. Для образцов III (Рис.5, б) в спектре наблюдается слабо разрешенная линия с g-фактором  $1.9987 \pm 0.0005$ , 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 <sup>-3</sup>		Плотность дефектов $N_s$ , см <sup>-3</sup>		Концентрация свободных электронов $N_e$ , см <sup>-3</sup>	
	Исходная	В атмосфере молекул сухого аммиака $P_{NH_3} = 50$ Торр	Исходная	В атмосфере молекул сухого аммиака $P_{NH_3} = 50$ Торр	Исходная	В атмосфере молекул сухого аммиака $P_{NH_3} = 50$ 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  $P_{NH_3} = 2$  Торр фиксируется уменьшение поглощения на снз, а при  $P_{NH_3} = 20$  Торр коэффициент поглощения резко возрастает. В случае образцов II



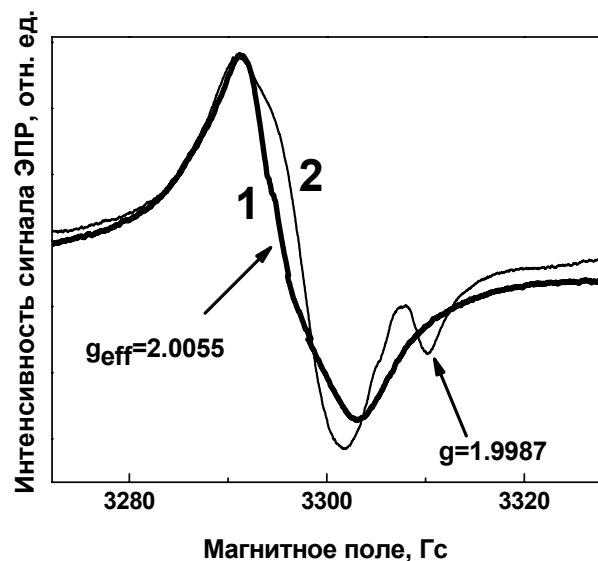
**Рисунок 6** Спектры коэффициента поглощения  $\alpha$  образцов I, измеренные при следующих условиях: в вакууме  $P=10^{-5}$  Торр (1), при адсорбции молекул аммиака из 20% водного раствора  $P_{NH_3} = 2$  Торр (2),  $P_{NH_3} = 20$  Торр (3).

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  $\alpha$ .

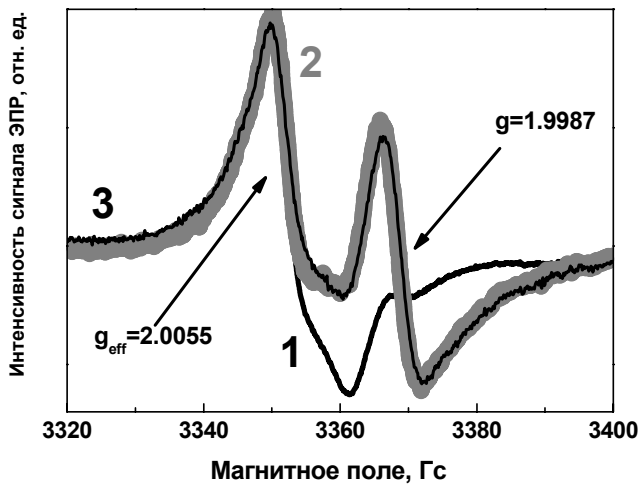
На рис. 7 представлены спектры ЭПР образцов I при различных условиях. В атмосфере аммиака был зафиксирован сигнал ЭПР с  $g$  фактором  $1.9987 \pm 0.0005$ , обусловленный свободными электронами в зоне проводимости, что подтверждает

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

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.

проводимости (рис.8). 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 $N$ , $\text{см}^{-3}$		
	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  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . 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  $\text{снз}$ , полученными из анализа ИК-спектров. Отметим, что рассчитанные по спектрам ЭПР значения максимальной концентрации свободных электронов для образцов I и II при адсорбции молекул аммиака, полученных из водного раствора, составляли  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , что существенно меньше концентрации  $\text{снз}$ , 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  $\text{снз}$  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  $\text{снз}$ , 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  $\text{nc-Si}$ . Как следует из данных ЭПР спектроскопии, адсорбция сухого аммиака на поверхности ПК р- 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 р-типа ведет к появлению линии ЭПР с  $g$ -фактором  $1.9987 \pm 0.0005$ , 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  $\text{снз}$  уменьшается при адсорбции сухого аммиака на образцах р-типа и остается неизменной в случае образцов n-типа. В атмосфере влажного аммиака поглощение ИК-излучения на  $\text{снз}$  ( $P_{\text{NH}_3} = 20 \text{ Торр}$ ) увеличивается на всех исследуемых образцах. Анализируя полученные данные, можно предположить, что при адсорбции молекул сухого аммиака формируются центры захвата  $\text{снз}$

(дырок) –  $NH_3^+$ . В случае адсорбции молекул влажного аммиака происходит рост концентрации снз 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 SiO<sub>2</sub> 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.