

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ДИОКСИДА АЗОТА С ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ В СЛОЯХ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Е. А. Константинова, Л. А. Осминкина, К. С. Шаров,
Е. В. Курепина, П. К. Кашкаров, В. Ю. Тимошенко*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 марта 2004 г.

Методами спектроскопии инфракрасного поглощения и электронного парамагнитного резонанса изучено влияние адсорбции молекул NO_2 , являющихся сильными акцепторами электронов, на электронные и оптические свойства кремниевых нанокристаллов в слоях мезопористого кремния. Обнаружено, что в присутствии данных молекул резко возрастает концентрация свободных носителей заряда (дырок) в кремниевых нанокристаллах, которая имеет немонотонную зависимость от давления NO_2 . Одновременно фиксируется монотонный рост концентрации оборванных кремниевых связей (P_{b1} -центров). В работе предложена микроскопическая модель, предполагающая формирование на поверхности нанокристаллов донорно-акцепторных пар $P_{b1}^+-(\text{NO}_2)^-$, обеспечивающих рост концентрации дырок в нанокристаллах, а также P_{b1} -центров, являющихся центрами захвата дырок. Предложенная модель хорошо объясняет значительный рост проводимости (на 2–3 порядка) в слоях пористого кремния в присутствии молекул NO_2 , в то время как приращение концентрации свободных носителей заряда фиксируется в пределах порядка величины. Полученные результаты могут быть полезны при разработке электронных и люминесцентных приборов на основе кремниевых нанокристаллов.

PACS: 76.30.Da, 76.30.Rn, 78.67.-n

1. ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний (ПК), получаемый электрохимическим травлением монокристаллического кремния (*c*-Si) в растворе плавиковой кислоты, продолжает оставаться объектом интенсивных исследований (см., например, обзоры [1, 2]). Это обусловлено многообразием физико-химических свойств данного материала, представляющего собой совокупность кремниевых остатков нанометрических размеров (нанокристаллов). Одним из интересных и наиболее подробно исследованных свойств ПК является его эффективная люминесценция в видимом диапазоне спектра при комнатной температуре. Указанное свойство хорошо объясняется с помощью модели излучательной рекомбинации экситонов, существующих в крем-

ниевых нанокристаллах (*nc*-Si) малых размеров, с учетом их взаимодействия с подсистемой свободных носителей заряда, способных безызлучательно рекомбинировать на поверхностных дефектах [3]. В то же время существуют другие модели, рассматривающие возможность излучательной рекомбинации на поверхностных центрах (см. обзоры [1, 2]). Оба отмеченных выше подхода учитывают тот факт, что кремниевые нанокристаллы в ПК имеют огромную (до 10^3 м²/г [2]) поверхность, которая открыта для воздействия различных молекул из окружающей среды. Это приводит к исключительно высокой чувствительности физических свойств ПК к молекулярному покрытию поверхности нанокристаллов [4]. С поверхностными эффектами, по-видимому, связана нестабильность люминесцентных характеристик ПК, что препятствует созданию светоизлучающих устройств на его основе. С другой стороны, наличие развитой внутренней поверхности

*E-mail: liz@vega.phys.msu.ru

является существенным достоинством ПК при изучении фундаментальных аспектов адсорбционных процессов в *nc*-Si.

Среди разнообразных адсорбционных воздействий, модифицирующих свойства ПК, к настоящему времени лучше всего изучено влияние различных полярных и неполярных углеводородов (см., например, работы [3, 4] и ссылки в них). Наименее исследовано адсорбционное воздействие активных молекул, образующих на поверхности твердого тела отрицательно и положительно заряженные комплексы (т.е. проявляющих свойства сильных акцепторов и доноров электронов, соответственно). В то же время изучение фундаментальных закономерностей взаимодействия таких активных молекул с твердым телом весьма актуально в рамках проблемы легирования *nc*-Si, что необходимо для оптоэлектронного применения ПК и других содержащих *nc*-Si материалов [2]. Кроме того, такие исследования важны при создании нового поколения газовых сенсоров. С этой точки зрения значительный интерес представляют молекулы диоксида азота (NO_2), которые, как известно, могут адсорбироваться на поверхности твердых тел в виде анионных комплексов [5]. Другим немаловажным критерием выбора адсорбата является практический (экологический) аспект рассматриваемой проблемы. Действительно, в настоящее время существует проблема контроля содержания NO_2 в окружающей среде, поскольку данное вещество крайне токсично, и поиск новых материалов для создания высокочувствительных сенсоров на NO_2 является актуальной задачей [6, 7].

В работах [6, 8, 9] было установлено, что адсорбция молекул NO_2 приводит к росту концентрации свободных носителей заряда (дырок) и электропроводности в слоях так называемого мезопористого ПК. Данный вид ПК имеет поры диаметром 4–100 нм и характерные размеры *nc*-Si больше 5 нм [1]. Квантовый размерный эффект в *nc*-Si таких размеров мал и увеличение ширины запрещенной зоны обычно не превышает тепловой энергии при комнатной температуре [1, 2]. Поэтому электронные свойства мезопористого ПК близки к таковым для *c*-Si, за исключением вклада, обусловленного поверхностными состояниями *nc*-Si.

Среди имеющихся в литературе данных по влиянию адсорбции NO_2 на электронные свойства ПК можно выделить лишь единичные работы, в которых обсуждается микроскопический механизм взаимодействия молекул NO_2 с поверхностью *nc*-Si [7, 9, 10]. Согласно одной из моделей на поверхности

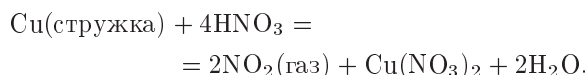
nc-Si формируются анионные комплексы $(\text{NO}_2)^-$, своим кулоновским полем активирующие атомы бора [9]. Таким образом, концентрация дырок при адсорбции NO_2 значительно увеличивается. Однако в рамках данного подхода трудно объяснить, почему, например, концентрация свободных носителей при адсорбции молекул NO_2 меняется в пределах одного порядка, в то время как проводимость увеличивается на 2–3 порядка [6]. Анализ данных работ [6, 7, 10] показал, что образцы ПК, подвергавшиеся воздействию молекул NO_2 , изначально характеризовались различной степенью окисления поверхности. Отсутствовал контроль концентрации дефектов в исходных и находящихся в атмосфере NO_2 образцах. В то же время известно, что дефекты в ПК являются центрами захвата носителей заряда и могут в значительной степени ограничивать их концентрацию и электрический транспорт, а следовательно, влиять на электронные свойства *nc*-Si [11].

В данной работе с помощью методов ИК- и ЭПР-спектроскопии исследованы основные физико-химические процессы, протекающие при адсорбции молекул NO_2 на поверхности *nc*-Si в мезопористом ПК. Это позволило контролировать как химический состав поверхностного покрытия нанокристаллов Si, так и их электронные свойства, а именно, концентрации равновесных носителей заряда и дефектов, содержащих неспаренный электронный спин.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы ПК были приготовлены стандартным методом электрохимического травления монокристаллических пластин кремния с ориентацией поверхности (100) в растворе на основе плавиковой кислоты [1]. В качестве подложек использовались легированные бором пластины *c*-Si с удельным сопротивлением 10–20 мОм·см (концентрация равновесных дырок порядка $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Электролит состоял из водного раствора плавиковой кислоты с добавлением этилового спирта в следующих пропорции: $\text{HF}(48\%) : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$. Плотность тока составляла 50 мА/см². После окончания процесса порообразования пленки ПК отслаивались от подложки путем кратковременного увеличения плотности тока до 500 мА/см². Толщина полученных слоев, измеренная с помощью оптического микроскопа, равнялась 60 мкм. Пористость ПК определялась гравиметрическим методом и составляла 50 %.

Диоксид азота был получен в результате химической реакции



Очистка газа NO_2 от примеси воды проводилась путем пропускания его через колбу с осушителем P_2O_5 . Адсорбция молекул NO_2 осуществлялась из вакуума, все эксперименты проводились *in situ*. В работе использовалось вакуумное оборудование (мембранный и турбомолекулярный насосы) фирмы «Varian».

Измерения ЭПР были выполнены на спектрометре PS_100.X (рабочая частота 9.5 ГГц, чувствительность прибора $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гс). Для расчета g -факторов и концентраций дефектов использовались эталоны: MgO соответственно с ионами Mn^{++} и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ИК-спектры пропускания отслоенных пленок ПК измерялись с помощью прибора с обратным фурье-преобразованием фирмы PERKIN ELMER RX I (диапазон измерений 400–6000 см^{-1} , разрешение 2 см^{-1}).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. ИК-спектроскопия поглощения

На рис. 1 представлены спектры коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$ слоев ПК в вакууме и после адсорбции молекул NO_2 при различных давлениях. Зависимости $\alpha(\nu)$ определялись на основе измеренных спектров пропускания согласно соотношению

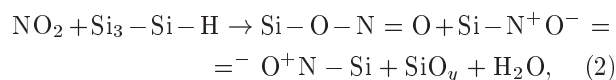
$$\alpha(\nu) \approx -d^{-1} \ln [T(\nu)], \quad (1)$$

где $T(\nu)$ — коэффициент пропускания, d — толщина слоя.

В ИК-спектре свежеприготовленного ПК (рис. 1а) доминируют полосы поглощения, соответствующие различным локальным поверхностным колебаниям, а именно: валентным модам Si-H_x -связей ($x = 1, 2, 3$) с частотами 2070–2170 см^{-1} , ножничным колебаниям Si-H_2 -связей с частотой примерно 910 см^{-1} , а также деформационным колебаниям Si-H_x -связей с максимумом полосы на частоте примерно 660 см^{-1} [2]. Наличие данных полос свидетельствует о преимущественно водородном покрытии поверхности *nc-Si*. Указанные полосы наблюдаются на фоне монотонно возрастающего с уменьшением волнового числа (ростом длины волны) поглощения на свободных носителях заряда, которое будет подробно проанализировано позже.

Адсорбция молекул NO_2 при давлении $P_{\text{NO}_2} > 0.1$ Торр приводила к появлению новых полос в области 1050–1100 см^{-1} и 3100–3800 см^{-1} , обусловленных поглощением соответственно на валентных колебаниях Si-O-Si - и O-H -связей в молекулах воды, адсорбированных на поверхности *nc-Si* [2]. С ростом давления NO_2 интенсивность данных линий увеличивается, что свидетельствует о большем окислении поверхности *nc-Si*. Наряду с вышеуказанными полосами в образцах ПК, подвергнутых воздействию молекул NO_2 при больших давлениях, наблюдается поглощение на частотах 1290 см^{-1} (транс-димеры ковалентных нитрозосоединений $\text{Si-N}^+\text{O}^- = \text{O}^+\text{N-Si}$) и 1620–1680 см^{-1} (цис- и транс-изомеры ковалентных нитритов Si-O-N=O) (рис. 1б, спектр 2). Запись « N^+O^- » обозначает семиполярную связь — ковалентную пару электронов, связывающую атомы, несущие полный положительный (N) и полный отрицательный (O) заряды [12].

Таким образом, взаимодействие молекул NO_2 с поверхностью кремниевых нанокристаллов в слоях ПК проявляет все признаки хемосорбции и может быть представлено следующей реакцией (без учета стехиометрических коэффициентов):



где значение $1 \leq y \leq 2$ учитывает возможность частичного или полного окисления поверхностных кремниевых связей. Второй член в левой части соотношения (2) обозначает участок поверхности *nc-Si* в исходном ПК, которая, как уже отмечалось выше, характеризуется преимущественно водородным покрытием. Отметим, что образование молекул H_2O , отраженное в правой части соотношения (2), происходит за счет расходования части водородного покрытия поверхности *nc-Si*, что, в частности, фиксируется по уменьшению поглощения на ножничных колебаниях Si-H_2 -связей в образце, подвергнутом адсорбции NO_2 (см. вставку на рис. 1а).

Известно, что кремниевая поверхность эффективно окисляется при взаимодействии с азотной кислотой, причем скорость окисления на несколько порядков превышает аналогичную величину при окислении газообразным NO_2 [12]. Азотная кислота может образовываться в качестве одного из продуктов реакции при взаимодействии NO_2 с водой ($2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$). Для выяснения роли указанных окислительных процессов был выполнен контрольный эксперимент, в котором по ИК-спектрам проведено сравнение количества воз-

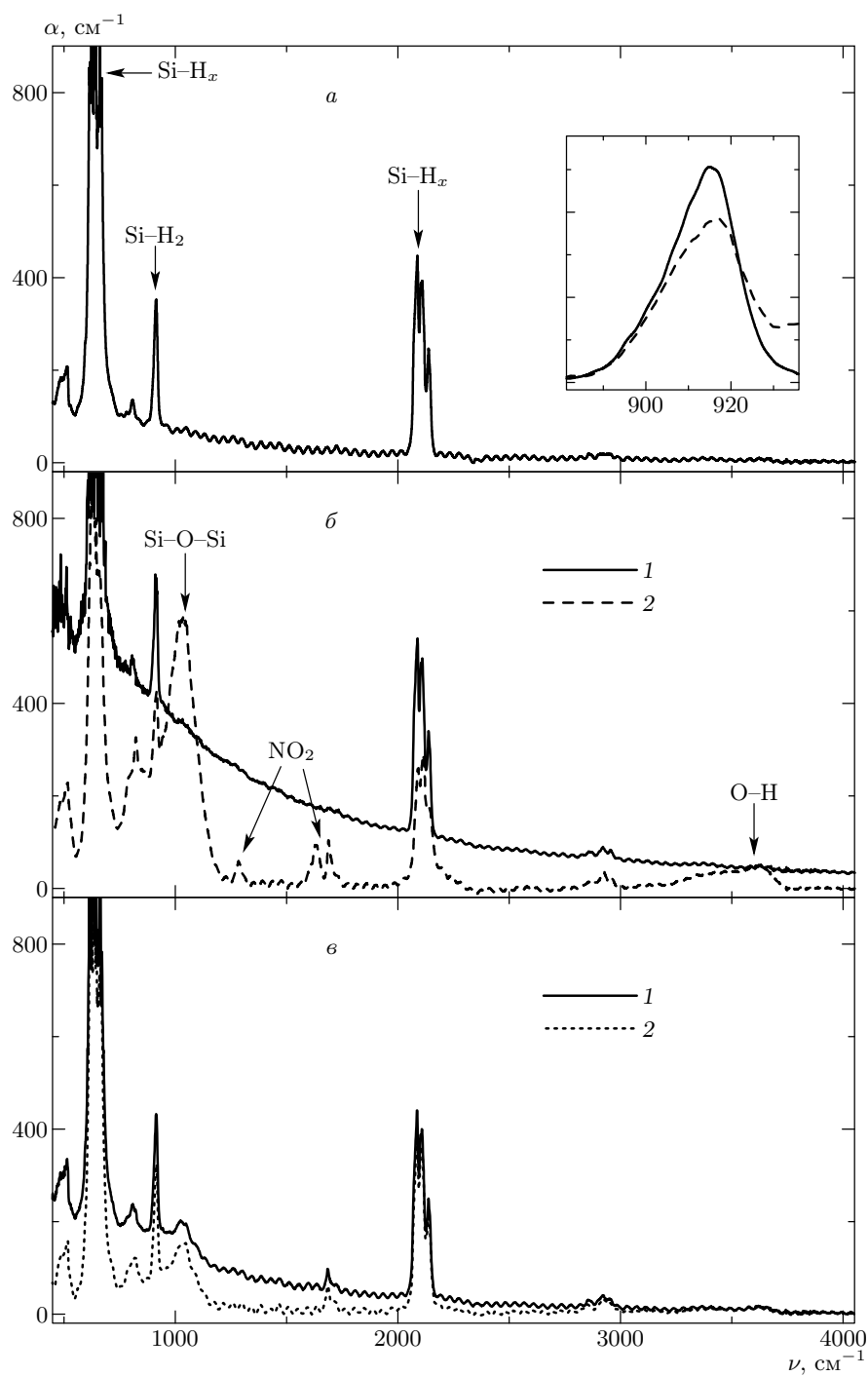
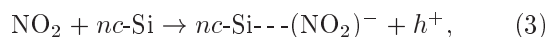


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения слоев ПК в вакууме и при различных давлениях NO₂: а) в вакууме 10⁻⁶ Торр; б) 1 — P_{NO₂} = 0.1 Торр, 2 — P_{NO₂} = 10 Торр; в) 1 — P_{NO₂} = 1 Торр, 2 — последующее вакуумирование до 10⁻⁶ Торр. Вставка демонстрирует полосу поглощения на ножничных колебаниях Si-H₂-связей для свежеприготовленных (сплошная линия) и подвергнутых адсорбции NO₂ при P_{NO₂} = 10 Торр (штриховая линия) образцов.

никающих Si–O–Si-групп при адсорбции молекул осушенного NO₂ (используемого в данной работе) и NO₂, содержащего водяные пары (в соотношении 1 : 1). Как выяснилось, никакого дополнительного окисления в насыщенной водяными парами атмосфере NO₂ не наблюдается. Таким образом, в условиях наших экспериментов образования HNO₃, по-видимому, не происходит, и окисление слоев ПК обусловлено только взаимодействием с молекулами NO₂. Результаты эксперимента согласуются с теоретическими оценками вероятности синтеза азотной кислоты из NO₂ и H₂O, основанными на значении стандартной энергии Гиббса соответствующей химической реакции [12].

Из рис. 1а, б видно, что монотонная составляющая спектра $\alpha(\nu)$, обусловленная поглощением ИК-излучения свободными носителями заряда, увеличивается в атмосфере NO₂. Это свидетельствует о росте концентрации дырок в *nc*-Si и может быть формально записано в следующем виде:



где первый член в правой части обозначает комплекс анионного типа на поверхности *nc*-Si, в котором штриховая черта является условным обозначением комплекса с переносом заряда [5] (см. подробнее в разд. 4), h^+ — дырка, выбрасываемая в объем нанокристалла.

Поглощение на свободных носителях заряда в мезопористом ПК ранее наблюдалось в работах [8, 9]. Было установлено, что характер поглощения для образцов, полученных в сходных с настоящим исследованием условиях (характерные размеры *nc*-Si больше 5 нм), хорошо соответствует предсказываемому классической моделью Друде в условиях слабого рассеяния. В этом случае для частот порядка и больше плазменной частоты зависимость $\alpha(\nu)$ может быть выражена следующим образом [13]:

$$\alpha(\nu) \propto N_p n^{-1} \tau \nu^{-2}, \quad (4)$$

где N_p — концентрация свободных носителей заряда (дырок в нашем случае), n — коэффициент преломления образца, τ — время рассеяния квазиимпульса дырок. Отметим, что концентрация свободных носителей заряда внутри *nc*-Si, определяемая как $N_p^* = N_p(1-p)^{-1}$, где p — пористость ПК, будет примерно в 2 раза больше, чем N_p .

Для определения N_p из спектров $\alpha(\nu)$ необходимо знание величины τ . Как было показано в работах [8, 9], времена рассеяния дырок в *nc*-Si с характерными размерами, далекими от условий квантового размерного эффекта, близки к значениям для

подложки *c*-Si, используемой при получении ПК. Учитывая это, можно получить из выражения (4) следующее соотношение для концентрации свободных дырок в ПК:

$$N_p = N_{\text{Si}} \frac{n\alpha}{n_{\text{Si}}\alpha_{\text{Si}}}, \quad (5)$$

где N_{Si} — концентрация свободных дырок в кремниевой подложке, n_{Si} и α_{Si} — соответственно показатель преломления и коэффициент поглощения для подложки. Последние величины брались нами из работы [13].

На рис. 2 представлены рассчитанные по формуле (5) значения концентрации свободных дырок в слоях ПК в вакууме и при различных давлениях NO₂. Для свежеприготовленных образцов $N_p = 3.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что примерно на порядок величины меньше, чем уровень легирования исходного *c*-Si. Обоеднение равновесными свободными носителями заряда слоев ПК по сравнению с монокристаллической подложкой детально изучено в работах [7, 11, 14], где предложено несколько механизмов, ответственных за данный эффект, а именно захват на поверхностные дефекты [9, 11], деактивация акцепторных примесей в результате их преимущественной локализации на поверхности *nc*-Si и роста энергии ионизации [9, 14].

Вызванный адсорбцией NO₂ рост концентрации свободных дырок зависел немонотонно от давления молекул (см. рис. 2). Максимальный эффект наблюдался при $P_{\text{NO}_2} = 10^{-1}$ Торр, и значение N_p соответствовало $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что на порядок величины больше, чем для исходного, свежеприготовленного образца. Более того, концентрация носителей заряда в расчете на единицу объема *nc*-Si $N_p^* = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ вплотную приближается к уровню легирования подложки (порядка $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Несколько неожиданным, на первый взгляд, оказалось убывание величины N_p при дальнейшем росте P_{NO_2} . Более того, значение N_p при $P_{\text{NO}_2} = 10$ Торр было примерно в 2.5 раза меньше, чем для свежеприготовленного образца. Другим неожиданным эффектом явилось и то, что после удаления молекул NO₂ значение N_p для образцов в вакууме падало ниже исходного уровня для свежеприготовленных слоев (ср. кривые на рис. 1а, в).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наряду с описываемым выражением (3) легированием *nc*-Si при взаимодействии молекул NO₂ с поверхностью ПК реализуется другой процесс, ограничивающий рост N_p при малых P_{NO_2} и уменьшающий их значения при больших P_{NO_2} , а также при по-

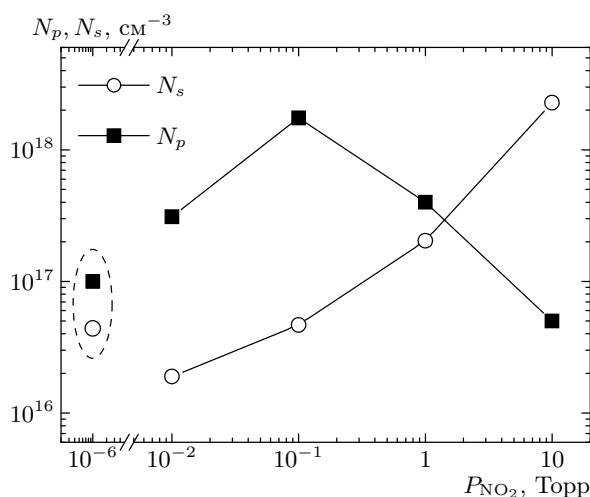


Рис. 2. Зависимости концентраций свободных дырок (N_p) и спиновых центров (N_s) в ПК от давления газа NO_2 . Для сравнения приведены значения для свежеприготовленных образцов в вакууме 10^{-6} Торр (обведены штриховой линией).

следующем вакуумировании. Поскольку адсорбция молекул NO_2 сопровождается окислением поверхности ПК (см. уравнение реакции (2)), можно ожидать возникновения поверхностных дефектов [15]. Последние в нашей работе были исследованы методом ЭПР как в свежеприготовленных образцах, так и в слоях ПК, подвергнутых адсорбции NO_2 во всем диапазоне используемых давлений.

3.2. Исследование методом ЭПР

Результаты исследования методом ЭПР представлены на рис. 2 и 3. В спектре ЭПР исследуемых образцов (рис. 3) наблюдается характерная трехкомпонентная структура. Измеренная нами ориентационная зависимость сигнала ЭПР свидетельствует об орторомбической симметрии g -тензора регистрируемых спиновых центров. Величины трех главных компонент тензора $g_1 = 2.0068 \pm 0.0005$, $g_2 = 2.0054 \pm 0.0005$ и $g_3 = 2.0027 \pm 0.0005$, а также ширины соответствующих линий $\Delta H_1 = 7.6 \pm 0.8$ Гс, $\Delta H_2 = 3.2 \pm 0.8$ Гс и $\Delta H_3 = 3.2 \pm 0.8$ Гс указывают на то, что регистрируемые дефекты представляют собой так называемые P_{b1} -центры, т. е. дефекты типа оборванной связи кремния на границе раздела Si/SiO_2 [15, 16]. Отметим, что в настоящее время в литературе отсутствует окончательная атомная модель P_{b1} -центра, известно только, что в его ближайшем окружении находится один или два атома кислорода [15]. Схематически участок поверхности ПК,

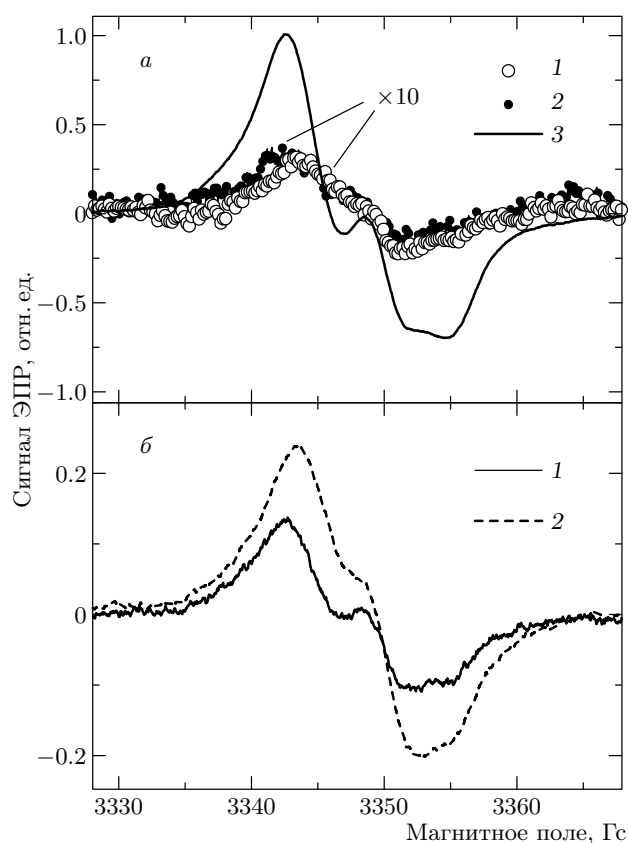


Рис. 3. Спектры ЭПР образцов ПК в вакууме и при различных давлениях NO_2 : а) 1 — в вакууме 10^{-6} Торр, 2 — $P_{\text{NO}_2} = 0.1$ Торр, 3 — $P_{\text{NO}_2} = 10$ Торр; б) 1 — $P_{\text{NO}_2} = 1$ Торр, 2 — последующее вакуумирование до 10^{-6} Торр.

содержащий P_{b1} -центр, показан на рис. 4а. Следует отметить, что P_{b1} -центры проявляют амфотерные свойства, т. е. могут захватывать как электрон, так и дырку [17].

Адсорбция молекул NO_2 при давлении 10^{-2} Торр приводила к некоторому уменьшению сигнала ЭПР. Увеличение P_{NO_2} до 10^{-1} Торр практически восстанавливало уровень сигнала, в то время как дальнейший рост P_{NO_2} приводил к значительному возрастанию сигнала ЭПР (рис. 3а).

Зависимость концентрации P_{b1} -центров (N_s) от P_{NO_2} , полученная из измеренных спектров ЭПР, представлена на рис. 2. Для сравнения приведено значение N_s в вакууме (порядка 10^{-6} Торр) для свежеприготовленного ПК ($N_s = 4.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Видно, что после напуска молекул при $P_{\text{NO}_2} = 10^{-2}$ Торр количество дефектов уменьшается примерно в 2 раза по сравнению со свежеприготовленным образцом и затем монотонно увеличивается в интервале давле-

ний 10^{-1} –10 Торр, достигая при $P_{\text{NO}_2} = 10$ Торр максимальной величины ($N_s = 2.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Последнее значение по порядку величины равно концентрации примеси бора и свободных дырок в подложках, используемых при получении ПК. Отметим, что каждое последующее вакуумирование ПК после напуска NO_2 приводило к увеличению интенсивности сигнала ЭПР примерно в 1.5–2 раза по сравнению со значением в атмосфере NO_2 (рис. 3б). При этом изменения величин N_s воспроизводились в последующих циклах напуск NO_2 — вакуумирование. Необходимо также отметить, что выдержка образцов при данном значении P_{NO_2} (или при последующем вакуумировании) в течение нескольких часов практически не меняла значение N_s .

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ данных, изложенных в предыдущем разделе, позволяет сделать вывод о том, что взаимодействие молекул NO_2 с поверхностью кремниевых нанокристаллов в ПК является сложным адсорбционным процессом, модифицирующим их молекулярное покрытие и оказывающим существенное влияние на их электронные свойства.

Обсудим электронные свойства ПК. Можно предположить, что в свежеприготовленном ПК регистрация относительно малых величин N_s (порядка $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и N_p (порядка 10^{17} см^{-3}) связана с тем, что большая часть дефектов, захватив дырку, переходит в непарамагнитное состояние: $P_{b1}^0 + h^+ = P_{b1}^+$. При этом, несмотря на то что большинство атомов бора находится в ионизованном состоянии, концентрация дырок невелика. Другими словами, в исходном ПК происходит компенсация акцепторной примеси бора глубокими донорными состояниями P_{b1}^+ -центров на поверхности nc -Si. Такой вывод хорошо согласуется как с нашими экспериментальными результатами, так и с данными работ [9, 11].

Адсорбция NO_2 в ПК при малых P_{NO_2} приводит к резкому росту N_p , что может быть формально объяснено образованием анионных комплексов $(\text{NO}_2)^-$ на поверхности nc -Si (см. выражение (3)). Такие адсорбционные комплексы с переносом заряда могут выполнять функции легирующей примеси [5]. Это должно приводить к появлению соответствующих акцепторных уровней в запрещенной зоне nc -Si. Данные уровни, по-видимому, являются достаточно глубокими и не могут сами по себе обеспечить появление свободных дырок в nc -Si при комнатной температуре. Однако возможно кулоновское взаимодей-

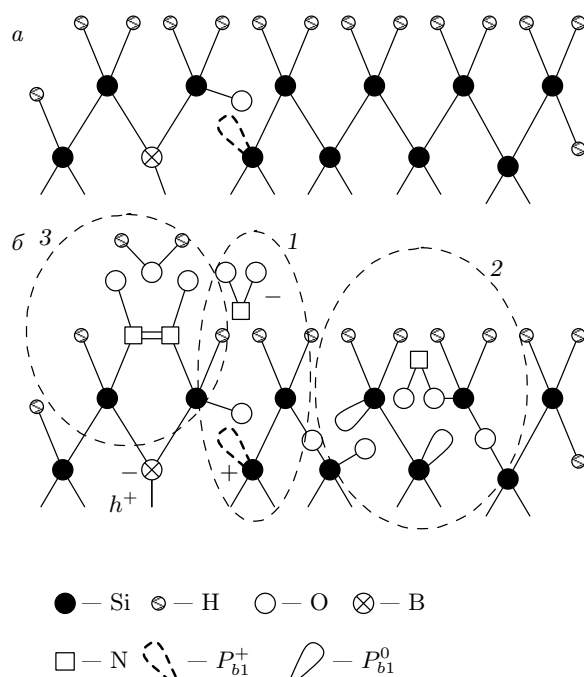


Рис. 4. Схематичное изображение участка поверхности исходного образца ПК до (а) и после (б) адсорбции молекул NO_2 , а также основных адсорбционно-индуцированных процессов: 1 — формирование донорно-акцепторных пар $P_{b1}^+-(\text{NO}_2)^-$ и рождение свободной дырки h^+ ; 2 — образование ковалентной химической связи (окисление кремниевой поверхности) и возникновение P_{b1}^- -центров; 3 — образование $\text{Si-N}^+\text{O}^- = \text{O}^+\text{N-Si}$ транс-димеров и молекул воды.

ствие между адсорбированными молекулами NO_2 и P_{b1} -центрами, которое обуславливает возникновение донорно-акцепторных пар $P_{b1}^+-(\text{NO}_2)^-$. Образование подобных пар вызывает рост N_p ввиду «пассивации» P_{b1} -центров, которые, будучи положительно заряженными, перестают быть центрами захвата дырок. Схематично обсуждаемый механизм легирования nc -Si показан на рис. 4б (процесс 1). В рамках данной модели становится понятным, почему максимальное значение N_p после адсорбции NO_2 , наблюдаемое в наших экспериментах, а также в работах [6, 8, 9], не превышает уровня легирования подложки.

Уменьшение концентрации носителей заряда в интервале $P_{\text{NO}_2} = 10^{-1}$ –10 Торр можно объяснить захватом части дырок на новые дефекты — P_{b1} -центры, возникающие в процессе хемосорбции (см. выражение (2)). Действительно, как видно на рис. 2, в обсуждаемом интервале давлений фиксиру-

ется резкий рост величины N_s . Окисление поверхности ПК в атмосфере NO_2 и появление дополнительных P_{b1} -центров схематически показано на рис. 4б (механизм 2). Данный процесс, очевидно, ограничивает значение N_p при малых P_{NO_2} и вызывает его убывание при больших давлениях адсорбата. Кроме того, возникшие при хемосорбции P_{b1} -центры приводят к дополнительному и необратимому снижению концентрации дырок после удаления (десорбции) слабосвязанных молекул NO_2 с поверхности $nc\text{-Si}$, как показано на рис. 1в. Взаимодействие таких слабосвязанных молекул с поверхностью $nc\text{-Si}$, не может быть описано выражением (2), а представляет собой, по-видимому, слабую форму хемосорбции (с частичным или полным переносом заряда) [5].

Уменьшение величины N_s при малых значениях $P_{\text{NO}_2} = 10^{-2}$ Торр, хорошо объясняется захватом дырок на дефекты (вследствие чего они становятся диамагнитными), т. е. образованием обсуждавшихся выше $P_{b1}^+(\text{NO}_2)^-$ -пар. Рост числа детектируемых спиновых центров после десорбции слабосвязанных молекул NO_2 (рис. 3б), очевидно, обусловлен переходом части дефектов из состояния P_{b1}^+ в состояние P_{b1}^0 .

Таким образом, проведенные исследования позволяют выделить основные процессы, протекающие на поверхности кремниевых нанокристаллов при адсорбции молекул NO_2 и влияющие на электронные свойства ПК. Указанные процессы схематично представлены на рис. 4б, тогда как на рис. 4а показан тот же участок поверхности ПК до адсорбции.

1. Формирование донорно-акцепторных пар $P_{b1}^+(\text{NO}_2)^-$ на поверхности кремниевых нанокристаллов, сопровождающееся ростом концентрации свободных дырок (процесс 1).

2. Образование ковалентной химической связи с адсорбентом в виде Si-O-Si и Si-O-N=O , приводящее к окислению кремниевой поверхности и возникновению P_{b1} -центров (процесс 2).

3. Образование $\text{Si-N}^+\text{O}^- = \text{O}^+\text{N-Si}$ транс-димеров и молекул воды (процесс 3).

Гипотеза о формировании донорно-акцепторных пар $P_{b1}^+(\text{NO}_2)^-$ на поверхности $nc\text{-Si}$ при адсорбции молекул NO_2 позволяет объяснить противоречие между относительно небольшим ростом концентрации свободных носителей заряда в ПК (в пределах порядка величины) и значительным увеличением проводимости (на 2–3 порядка) [6]. Действительно, суммарный заряд возникающих пар равен нулю, в то время как в свежеприготовленных образцах присутствуют в большом количестве заряженные дефекты (P_{b1}^+), на которых носители заряда пре-

терпевают рассеяние [11]. Нейтрализация заряженных спиновых центров в процессе адсорбции молекул NO_2 приводит к резкому увеличению подвижности дырок за счет уменьшения их рассеяния. Следовательно, значительный рост проводимости ПК в атмосфере NO_2 обусловлен, в основном, не ростом концентрации дырок, а увеличением их подвижности в ансамблях, связанных $nc\text{-Si}$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие молекул NO_2 с поверхностью $nc\text{-Si}$ в слоях ПК является сложным физико-химическим процессом, включающим в себя адсорбцию с переносом заряда и возникновение донорно-акцепторных пар $P_{b1}^+(\text{NO}_2)^-$, а также хемосорбцию, ведущую к окислению поверхности $nc\text{-Si}$. Появление адсорбционных $P_{b1}^+(\text{NO}_2)^-$ -комплексов приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда (дырок) в $nc\text{-Si}$ вследствие «пассивации» P_{b1} -центров. Происходящее наряду с этим окисление поверхности ПК сопровождается возникновением новых P_{b1} -центров, что значительно лимитирует рост концентрации дырок вследствие захвата последних на указанные дефекты. При давлениях NO_2 порядка 0.1 Торр и менее дефектообразование практически отсутствует и концентрация дырок в нанокристаллах приближается к уровню легирования исходной монокристаллической подложки. Таким образом, процесс адсорбционного легирования ПК наиболее эффективен при малых давлениях газа NO_2 . Полученные результаты могут быть использованы при разработке сенсоров на молекулы NO_2 .

Один из авторов (Е. А. Константинова) благодарен за финансовую поддержку работы грантом Президента Российской Федерации (грант № МК-2036.2003.02). Работа выполнена в рамках программы Минпромнауки Российской Федерации (контракт № 40.012.1.1.1153) и на оборудовании ЦКП МГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott., J. Appl. Phys. **82**, 909 (1997).
2. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, Surf. Sci. Rep. **38**, 1 (2000).
3. П. К. Кашкаров, Б. В. Каменев, Е. А. Константинова и др., УФН **168**, 577 (1998).

4. П. К. Кашкаров, Е. А. Константинова, В. Ю. Тимошенко, ФТП **30**, 1479 (1996).
5. Ф. Ф. Волькенштейн, *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции*, Наука, Москва, (1987).
6. L. Boarino, C. Baratto, F. Geobaldo et al., Mater. Sci. Eng. B **69–70**, 210 (2000).
7. L. Boarino, F. Geobaldo, S. Borini et al., Phys. Rev. B **64**, 205308 (2001).
8. V. Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, and F. Koch, Phys. Stat. Sol. (b) **222**, R1 (2000).
9. V. Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, V. Lysenko et al., Phys. Rev. B **64**, 085314 (2001).
10. F. Geobaldo, B. Onida, P. Rivolo et al., Chem. Commun. 2196 (2001).
11. V. Lehmann, F. Hofmann, F. Möller et al., Thin Solid Films **255**, 20 (1995).
12. *Краткий справочник физико-химических величин*, Иван Федоров, Санкт-Петербург (2002).
13. H. Hara and Y. Nishi, J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 1222 (1966).
14. G. Polisski, D. Kovalev, G. G. Dollinger et al., Physica B **273–274**, 951 (1999).
15. E. H. Poindexter, P. J. Caplan, B. E. Deal et al., J. Appl. Phys. **52**(2), 879 (1981).
16. H. J. von Bardeleben, D. Stievenard, A. Grosman et al., Phys. Rev. B **47**, 10899 (1993).
17. В. С. Вавилов, В. Ф. Киселев, Б. Н. Мукашев, *Дефекты в кремнии и на его поверхности*, Наука, Москва (1990).