

Роль примеси бора в активации свободных носителей заряда в слоях пористого кремния при адсорбции акцепторных молекул

© Л.А. Осминкина[†], Е.А. Константинова, К.С. Шаров, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119992 Москва, Россия

(Получена 12 июля 2004 г. Принята к печати 9 августа 2004 г.)

Методами спектроскопии инфракрасного поглощения и электронного парамагнитного резонанса исследована роль примеси бора в слоях пористого кремния при активации в них свободных носителей в условиях взаимодействия с акцепторными молекулами двуокиси азота. Обнаружено, что концентрация возникающих при адсорбции свободных дырок тем больше, чем выше уровень легирования бором подложек, используемых для получения пористого кремния. Результаты экспериментов объяснены формированием на поверхности кремниевых нанокристаллов, составляющих пористый кремний, донорно-акцепторных пар в виде анион-радикалов $(\text{NO}_2)^-$ и положительно заряженных дефектов — оборванных связей кремния.

1. Введение

Пористый кремний (ПК), формируемый электрохимическим травлением монокристаллического кремния, при определенных режимах получения представляет собой набор кремниевых нанокристаллов (nc-Si) с чрезвычайно большой удельной поверхностью, $\sim 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$ [1], что обуславливает высокую чувствительность его физико-химических свойств к адсорбции молекул [2]. В частности, было установлено, что адсорбция молекул NO_2 приводит к значительному росту электропроводности [3] и концентрации свободных носителей заряда (дырок) [4] в слоях мезопористого ПК с характерными размерами nc-Si более 4–5 нм, т.е. в условиях слабого квантового размерного эффекта [5]. В дальнейшем были выдвинуты гипотезы о том, что вызванное адсорбцией появление свободных носителей заряда связано с разрушением связанного состояния дырок кулоновскими полями адсорбционных комплексов [6] или с перезарядкой поверхностных состояний дефектов, что меняет положение уровня Ферми в ансамбле nc-Si [7]. В работе [8] было показано, что взаимодействие молекул NO_2 с поверхностью кремниевых нанокристаллов является сложным физико-химическим процессом, включающим в себя адсорбцию с переносом заряда, а также хемосорбцию, ведущую к окислению поверхности nc-Si и образованию дефектов типа P_b -центров (образованных связей кремния на границе). Такие дефекты, как исходно существующие [7], так и адсорбционно-индуцированные [8], являются эффективными центрами захвата дырок, в то же время возникающие при адсорбции комплексы вида $P_b^+ - \text{NO}_2^-$ могут приводить к значительному росту концентрации дырок в nc-Si [8].

Несмотря на существенное продвижение в понимании механизмов взаимодействия акцепторных молекул NO_2 с nc-Si, остается открытым вопрос о роли исходно присутствующей легирующей примеси (бора) в обсуж-

даемом эффекте „адсорбционного легирования“ ПК. В частности, неясно, возможно ли образование свободных дырок при взаимодействии NO_2 с ПК, полученным на подложках с низкой концентрацией бора. Для решения этого вопроса в настоящей работе с использованием методов инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследуется влияние адсорбции молекул NO_2 на концентрацию свободных носителей заряда и дефектов в слоях пористого ПК, выращенных на подложках с различным уровнем легирования бором.

2. Методика эксперимента

Образцы были приготовлены стандартным методом электрохимического травления монокристаллов c-Si: В в растворе $\text{HF}(48\%) : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$ при плотности тока $50 \text{ мА}/\text{см}^2$. Использовались пластины с ориентацией поверхности (100) и удельным сопротивлением 1–2, 10–20 $\text{мОм} \cdot \text{см}$ и 10–15 $\text{Ом} \cdot \text{см}$ (полученные слои ПК в дальнейшем обозначены как образцы типа I, II и III соответственно — см. таблицу). После окончания процесса порообразования слои ПК отделялись от подложки путем кратковременного увеличения плотности тока до $500 \text{ мА}/\text{см}^2$. Толщина полученных слоев составляла 40–60 $\mu\text{м}$. Пористость ПК определялась гравиметрическим методом и приведена для различных образцов в таблице.

Спектры пропускания пленок ПК измерялись с помощью ИК спектрометра с обратным фурье-преобразованием фирмы PERKIN ELMER RX I (диапазон измерений $400\text{--}6000 \text{ см}^{-1}$, разрешение 2 см^{-1}). Спектры коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$ определялись на основе измеренных спектров пропускания согласно соотношению $\alpha(\nu) \approx -d^{-1} \ln[T(\nu)]$, где ν — волновое число, или частота ИК излучения, $T(\nu)$ — коэффициент пропускания, d — толщина слоя.

Измерения ЭПР в свободных пленках ПК были выполнены на спектрометре PS_100.X (рабочая частота 9.5 ГГц, чувствительность прибора $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гс).

[†] E-mail: osminkina@vega.phys.msu.ru
Fax: (095)9391566

Параметры образцов

Образец	Сопротивление подложки	Концентрация дырок $N_p, \text{см}^{-3}$		Плотность дефектов $N_s, \text{см}^{-3}$	
		исходная	максимальная в NO_2	исходная	максимальная в NO_2
I	1–2 мΩ · см	$4 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{19}$	$5.2 \cdot 10^{16}$	$1.1 \cdot 10^{19}$
II	10–20 мΩ · см	$2 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{18}$	$9.1 \cdot 10^{16}$	$4.6 \cdot 10^{18}$
III	10–15 Ω · см	$< 10^{16}$	$< 10^{16}$	$7.3 \cdot 10^{17}$	$2.5 \cdot 10^{19}$

Для расчета g -факторов и концентраций дефектов использовались эталоны MgO с ионами Mn^{++} и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Диоксид азота был получен в результате химической реакции Cu (стружка) + $4\text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2$ (газ) + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Очистка газа NO_2 от примеси воды производилась путем пропускания его через колбу с осушителем P_2O_5 . Адсорбция молекул NO_2 на свободные слои ПК осуществлялась из вакуума. Эксперименты по адсорбции и измерению ИК спектров и ЭПР проводились *in situ* при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, а представлены спектры коэффициента поглощения образца типа I в вакууме. В спектре свежеприготовленного ПК присутствуют полосы поглощения на валентных колебаниях $\text{Si}-\text{H}_x$ ($x = 1, 2, 3$) с частотами 2070–2170 см^{-1} , ножничных колебаниях $\text{Si}-\text{H}_2$ с частотой $\sim 910 \text{ см}^{-1}$, а также на деформационных колебаниях $\text{Si}-\text{H}_x$ с максимумом полосы при $\sim 660 \text{ см}^{-1}$ [9]. Указанные полосы наблюдаются на фоне непрерывной составляющей, связанной с поглощением на свободных носителях заряда. Концентрация последних может быть рассчитана из спектров поглощения с использованием классической модели Друде с поправкой на дополнительное рассеяние, которое сказывается преимущественно в диапазоне низких частот [10]. В то же время из анализа высокочастотной области спектра (2500–6000 см^{-1}), где механизмы рассеяния в *nc-Si* близки к таковым в *c-Si* [4,6], можно найти концентрацию носителей заряда внутри *nc-Si*, используя следующее простое соотношение [8]:

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

где α , n и p — коэффициент поглощения, показатель преломления и пористость ПК, известные из эксперимента, а N_{Si} , n_{Si} и α_{Si} — соответственно концентрация дырок, показатель преломления и коэффициент поглощения для подложки, которые хорошо известны из литературы (см., например, [9,11]).

Рассчитанные по формуле (1) значения N_p для использованных нами образцов приведены в таблице, а также на рис. 2. Для свежеприготовленных слоев ПК типов I и II значения N_p составляли соответственно $4 \cdot 10^{18}$

и $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и были меньше 10^{16} см^{-3} (предел детектируемости используемого метода) для образцов III. Величины N_p для образцов I и II более чем на порядок величины меньше уровня легирования используемых для их формирования подложек *c-Si*:B. Действительно, концентрация примеси бора и свободных дырок при температуре $T = 300 \text{ К}$ составляла в подложках $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (образец I) и $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (образец II). Подобное снижение N_p может быть объяснено захватом дырок на состояния дефектов на поверхности *nc-Si* [6–8,10]. Кроме того, в *nc-Si* малого размера (образцы II и III) можно ожидать снижения N_p вследствие роста энергии активации примеси бора [6]. Необходимо отметить, что уменьшение N_p по сравнению с подложкой не может быть вызвано снижением концентрации примеси B в ПК. Как было установлено в работе [12], при формировании

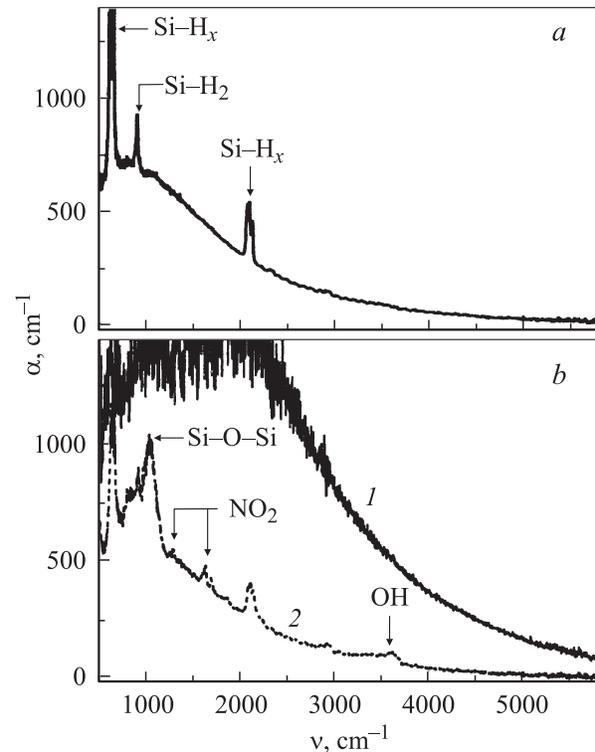


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения образца I. Условия измерения: а — вакуум, остаточное давление 10^{-6} Торр; б — атмосфера NO_2 , давление $P_{\text{NO}_2} = 0.1$ (1) и 10 Торр (2). Стрелками отмечены пики поглощения на соответствующих молекулярных поверхностных группах.

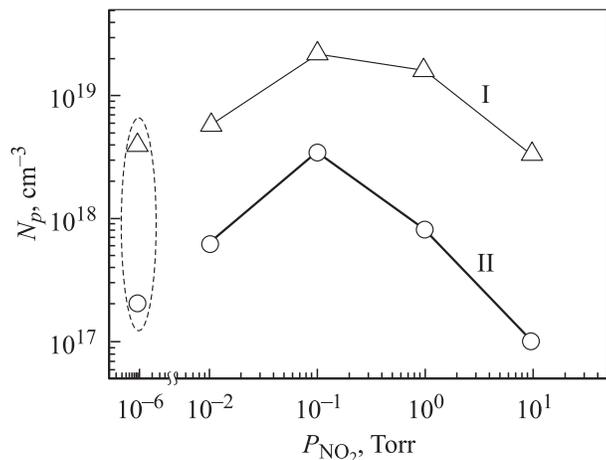


Рис. 2. Зависимости концентрации свободных дырок в ПК от давления NO_2 для образцов I и II. Пунктирной линией обведены значения N_p для свежеприготовленных образцов в вакууме.

ПК концентрация бора, напротив, возрастает относительно концентрации остающихся атомов кремния.

Адсорбция NO_2 при давлениях $P_{\text{NO}_2} = 0.01\text{--}0.1$ Торр приводила к росту концентрации свободных дырок в образцах I и II (см. рис. 1, б и рис. 2). Для образцов III появление свободных носителей заряда зарегистрировано не было. Максимальные значения N_p , вызванные адсорбцией, регистрировались при $P_{\text{NO}_2} = 0.1$ Торр и для образцов I и II составляли соответственно $2.2 \cdot 10^{19}$ и $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (см. таблицу). Таким образом, чем выше исходный уровень легирования бором, тем больше значение N_p после адсорбции NO_2 .

Как видно из рис. 1, б и рис. 2, величина N_p в образцах I и II зависела немонотонно от P_{NO_2} . Падение величины N_p при $P_{\text{NO}_2} \geq 1$ Торр можно объяснить ростом числа центров захвата дырок вследствие дефектообразования в ПК при адсорбции NO_2 . Действительно, при больших давлениях NO_2 в ИК спектрах ПК (см. рис. 1, б) наблюдаются линии поглощения на частотах 1290 и 1620–1680 см^{-1} , связанные с хемосорбируемыми молекулами NO_2 , а также полосы поглощения на связях Si–O–Si (1050–1100 см^{-1}) и связях O–H (3100–3800 см^{-1}), обусловленные адсорбционно-индуцированным окислением поверхности nc-Si [10].

Типичные спектры ЭПР исследуемых образцов представлены на рис. 3. Форма сигнала ЭПР и величина его эффективного g -фактора свидетельствуют, что наблюдаемые дефекты являются дефектами типа P_b -центров, т.е. включают в себя оборванную связь кремния на границе раздела Si/SiO₂ [13,14]. Известно, что данные дефекты являются амфотерными центрами захвата носителей заряда, т.е. могут захватывать как электрон, так и дырку [15]. По спектрам ЭПР было рассчитано число детектируемых P_b -центров N_s с учетом пористости образцов, как и при расчете N_p . Оказалось, что для свежеприготовленного ПК, находящегося в вакууме,

величина N_s максимальна для образцов III и минимальна для образцов I (см. таблицу). Этот факт становится понятным, если учесть, что сигнал ЭПР может быть обусловлен только нейтральными P_b -центрами, так как захватившие дырку P_b -центры не являются парамагнитными. Минимальный сигнал ЭПР, регистрируемый в свежеприготовленных образцах с максимальной концентрацией легирующей примеси, хорошо объясняется переходом дефектов в состояние P_b^+ :



Таким образом, вызванное адсорбцией NO_2 изменение концентрации P_b -центров лучше всего может быть проанализировано по данным ЭПР для образцов III, для которых процессы перезарядки, связанные с захватом дырок, несущественны. Как показали наши эксперименты, амплитуда сигнала ЭПР меняется несущественно после адсорбции NO_2 при $P_{\text{NO}_2} \leq 0.1$ Торр (см. рис. 3), в то же время сигнал значительно возрастает при $P_{\text{NO}_2} = 1\text{--}10$ Торр. Максимальные значения N_s регистрировались при $P_{\text{NO}_2} = 10$ Торр и приведены для различных образцов в таблице. Полученные величины $N_s \sim 10^{18}\text{--}10^{19} \text{ см}^{-3}$ свидетельствуют об эффективном дефектообразовании при окислении поверхности nc-Si после адсорбции при больших P_{NO_2} .

Экспериментальные данные по изменению N_p и N_s в слоях ПК при адсорбции NO_2 могут быть хорошо объяснены в рамках модели образования на поверхности nc-Si донорно-акцепторных пар в виде анион-радикалов NO_2^- и положительно заряженных дефектов — P_b^+ -центров [8]. Согласно этой модели, в процессе адсорбции NO_2 на поверхности nc-Si могут образовываться анионные комплексы NO_2^- . Это означает 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 nc-Si при комнатной температуре. Однако ввиду малых размеров нанокристаллов возможно

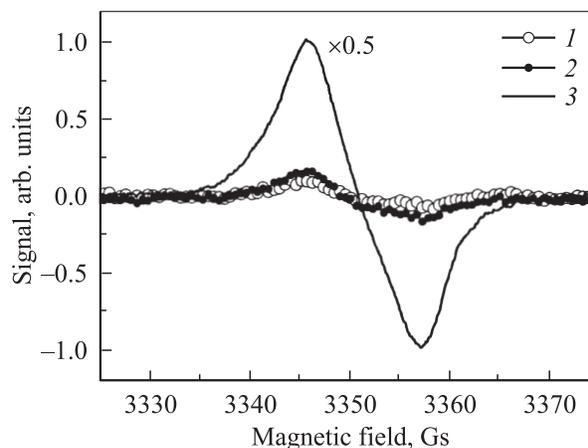
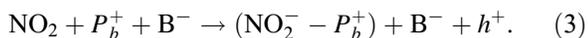


Рис. 3. Спектры ЭПР для образца III, измеренные в вакууме (1) и в атмосфере NO_2 при $P_{\text{NO}_2} = 0.1$ Торр (2) и $P_{\text{NO}_2} = 10$ Торр (3).

кулоновское взаимодействие между адсорбированными молекулами NO_2 и P_b -центрами, которое приводит к возникновению донорно-акцепторных пар $P_b^+ - \text{NO}_2^-$. Образование подобных пар вызывает рост N_p ввиду своего рода пассивации P_b -центров, которые, будучи положительно заряженными, перестают быть центрами захвата свободных дырок. В результате появление свободных носителей заряда может быть представлено следующим уравнением реакции:



Таким образом, в отсутствие адсорбционно-индуцированного дефектообразования, т.е. при малых давлениях NO_2 , концентрация свободных дырок будет контролироваться уровнем легирования бором и степенью пассивации исходных P_b -центров адсорбированными молекулами. При больших давлениях NO_2 вследствие окисления поверхности ПК возникают новые P_b -центры, что приводит к уменьшению концентрации дырок в результате их захвата на вновь образованные дефекты (см. рис. 2).

4. Заключение

Адсорбция молекул NO_2 наиболее эффективно приводит к появлению свободных носителей заряда в ПК при давлениях $P_{\text{NO}_2} \sim 0.1$ Торр. Связанное с адсорбцией дефектообразование при этом практически отсутствует, и концентрация дырок определяется уровнем легирования бором подложек, использованных при формировании ПК. Полученные данные объясняются возникновением на поверхности *nc*-Si, составляющих ПК, донорно-акцепторных пар $P_b^+ - \text{NO}_2^-$, в результате чего дефекты перестают быть центрами захвата дырок, обусловленных термической ионизацией примеси бора.

Работа была поддержана грантами Министерства РФ и выполнена на оборудовании ЦКП МГУ.

Е.А. Константинова выражает благодарность за финансовую поддержку работы по гранту Президента Российской Федерации (грант № МК-2036.2003.02).

Список литературы

- [1] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, J.L. Ginoux. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1994 (1987).
- [2] П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **30**, 1479 (1996).
- [3] L. Boarino, C. Baratto, F. Geobaldo, G. Amato, E. Comini, A.M. Rossi, G. Faglia, G. Lerondel, G. Sberveglieri. *Mater. Sci. Engin. B*, **69–70**, 210 (2000).
- [4] V.Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, F. Koch. *Phys. Status Solidi B*, **222**, R1 (2000).
- [5] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [6] V.Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, V. Lysenko, M.G. Lisachenko, F. Koch. *Phys. Rev. B*, **64**, 085 314 (2001).

- [7] L. Boarino, F. Geobaldo, S. Borini, A.M. Rossi, P. Rivolo, M. Rocchia, E. Garrone, G. Amato. *Phys. Rev. B*, **64**, 205 308 (2001).
- [8] Е.А. Константинова, Л.А. Осминкина, К.С. Шаров, Е.В. Курепина, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. *ЖЭТФ*, **126** (10), 857 (2004).
- [9] W. Theib. *Surf. Sci. Rep.*, **29**, 91 (1997).
- [10] Л.А. Осминкина, Е.В. Курепина, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *ФТП*, **38**, 603 (2004).
- [11] H. Hara, Y. Nishi. *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1222 (1966).
- [12] G. Polisski, D. Kovalev, G.G. Dollinger, T. Sulima, F. Koch. *Physica B*, **273–274**, 951 (1999).
- [13] E.H. Poindexter, P.J. Caplan, B.E. Deal, R. Razouk. *J. Appl. Phys.*, **52** (2), 879 (1981).
- [14] J.L. Cantin, M. Schoisswohl, H.J. Bardeleben, N.H. Zoubir, M. Vergnat. *Phys. Rev. B*, **52** (16), R11599 (1995).
- [15] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., Наука, 1990).

Редактор Л.В. Шаронова

The role of a boron dopant in porous silicon layers in activating free charge carriers under adsorption of acceptor molecules

L.A. Osminkina, E.A. Konstantinova, C.S. Sharov, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko

Physics Department,
Moscow State M.V. Lomonosov University,
119992 Moscow, Russia

Abstract The role of boron dopant in porous silicon layers for the activation of free charge carries under acceptor nitrogen dioxide adsorption has been studied by FTIR and EPR spectroscopy. The concentration of free holes induced by the adsorption is found to be higher for the laeysr with higher boron doping lever. The experimental results are explained by formation of donor-acceptor pairs like anion-radical $(\text{NO}_2)^-$ and positively charge defects — silicon dangling bonds, which prevents holes from being trapped by silicon dangling bonds.