

Роль исходного легирования в эффекте изменения концентрации носителей заряда в пористом кремнии при адсорбции молекул аммиака

© А.В. Павликов[¶], Л.А. Осминкина, И.А. Белогорохов, Е.А. Константинова, А.И. Ефимова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров

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

(Получена 1 декабря 2004 г. Принята к печати 18 марта 2005 г.)

Методом инфракрасной спектроскопии исследовано влияние адсорбции молекул аммиака на концентрацию равновесных носителей заряда в слоях пористого кремния с различным исходным типом легирующей примеси и значением ее концентрации. Обнаружено, что в образцах *n*-типа адсорбция аммиака ведет к увеличению количества свободных электронов до уровня, превышающего 10^{18} см^{-3} . Для образцов *p*-типа наблюдается немонотонная зависимость концентрации носителей заряда от давления аммиака. Полученные результаты объясняются появлением адсорбционно-индуцированных мелких донорных состояний, которые наряду с состояниями исходной легирующей примеси и поверхностных дефектов определяют тип и концентрацию носителей заряда в кремниевых нанокристаллах пористого слоя после адсорбции аммиака.

1. Введение

Пористый кремний, получаемый электрохимическим травлением монокристаллов кремния, продолжает оставаться одним из привлекательных объектов исследования в физике низкоразмерных твердотельных систем [1,2], что обусловлено многообразием его физических свойств и недавно открывшихся областей оптических [3] и биомедицинских [4] применений. При достаточно высокой пористости ($\gtrsim 50\%$) данный материал представляет собой систему связанных кремниевых нанокристаллов, поверхность которых открыта для воздействия молекул окружающей среды [1]. При этом величина удельной поверхности может достигать величины $\sim 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$ [2], что определяет значительное влияние поверхностного адсорбционного покрытия нанокристаллов на их электронные свойства. Так, в пористом кремнии со средним диаметром пор и кремниевых нанокристаллов более 4–5 нм, т.е. в мезопористом кремнии (*meso*-PS) [1], могут существовать равновесные свободные носители заряда с концентрацией $\sim 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$, которая зависит от молекулярного окружения и адсорбционного покрытия кремниевых нанокристаллов [5–7].

Недавно было установлено, что адсорбция молекул, проявляющих акцепторные свойства, например, молекул диоксида азота, приводит к росту концентрации равновесных дырок в слоях *meso*-PS до уровня легирования используемых подложек *p*-типа [7,8]. Есть также данные по влиянию адсорбции донорных молекул, в частности, аммиака, приводящей к изменению величины и знака фотоэлектродвижущей силы в слоях пористого кремния [9]. Недавно было обнаружено, что адсорбция данных молекул на образцах *p*-типа при низких температурах приводит к появлению сигнала ЭПР от свободных электронов [10], что указывает на инвертирование типа

проводимости на электронный. Однако имеющиеся в литературе данные не позволяют ответить на вопрос, какова роль исходной легирующей примеси, ее типа и концентрации в процессе изменения концентрации равновесных носителей заряда в *meso*-PS при адсорбции молекул аммиака, а также насколько велики могут быть абсолютные изменения концентрации носителей заряда после адсорбции при комнатных температурах. Отметим, что исследование адсорбции молекул аммиака в пористых наноструктурированных полупроводниках важно для разработки новых высокочувствительных газовых сенсоров [10,11].

В данной работе изучены вызванные адсорбцией аммиака изменения концентрации носителей заряда в слоях *meso*-PS, выращенных на подложках как *n*-, так и *p*-типа, что позволило установить роль исходной примеси в адсорбционно-индуцированном легировании кремниевых нанокристаллов.

2. Методика эксперимента

Слои *meso*-PS формировались стандартным методом электрохимического травления [1] пластин *p*-Si:В или *n*-Si:As (см. таблицу) в растворе HF(48%):C₂H₅OH в соотношении 1:1. Плотности тока анодирования *j* составили 50 мА/см² для образцов *p*-типа и 80 мА/см² для образцов *n*-типа. После окончания процесса порообразования слои отделялись от подложки кратковременным увеличением *j* до 700 мА/см². Пористость образцов определялась с помощью гравиметрического метода и лежала в пределах 50–60%.

Оптические спектры регистрировались на фурье-спектрометре RX I фирмы „Perkin-Elmer“ в диапазоне 400–6000 см⁻¹ со спектральным разрешением 2 см⁻¹ при нормальном падении инфракрасного (ИК) излучения на образец. Эксперименты проводились при комнат-

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

Характеристики образцов и определенные в них концентрации носителей заряда (по данным ИК спектроскопии)

Образец	Тип проводимости подложки	Удельное сопротивление подложки ρ , мОм·см	Концентрация носителей заряда в подложке, см^{-3}	Концентрация носителей заряда в образце в вакууме N , см^{-3}	Концентрация носителей заряда в образце при $P_{\text{NH}_3} = 20$ Торр N , см^{-3}
I	p	1–5	10^{20}	$4 \cdot 10^{18}$	$4.3 \cdot 10^{17}$
II	p	10–20	$5 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^{18}$
III	n	3–5	10^{19}	$1.6 \cdot 10^{17}$	$2.3 \cdot 10^{18}$

ной температуре в вакууме 10^{-5} Торр и при различных давлениях аммиака, получаемого из его 20% водного раствора. Специальной очистки аммиака от паров воды не проводилось. Однако контрольные эксперименты по адсорбции паров воды показали их незначительное влияние на ИК спектры исследуемых слоев meso-PS.

Спектры поглощения были получены из спектров пропускания без учета коэффициента отражения и многолучевой интерференции по формуле

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d},$$

где d — толщина исследуемого образца, T — пропускание исследуемого образца. Оценки показали, что данное упрощение не приводит к существенному искажению спектральной зависимости $\alpha(\nu)$, а также рассчитываемой по ней концентрации свободных носителей заряда N в кремниевых остатках. Величина N определялась согласно методике, изложенной в работе [8]. В частности, предполагалось, что в области высоких частот $\alpha(\nu) \propto N$.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены экспериментальные спектры поглощения ИК излучения ($400\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$) образца I. Кривая 1 соответствует спектру поглощения свежеприготовленного образца, находящегося в вакууме, кривые 2 и 3 — в атмосфере аммиака при различных давлениях P_{NH_3} . Аналогично на рис. 2 и 3 представлены спектры поглощения образцов II и III в вакууме и в атмосфере аммиака при различных давлениях.

Как видно из рис. 1–3, свежеприготовленные и находящиеся в атмосфере аммиака при малых P_{NH_3} слои meso-PS характеризуются преимущественно водородным покрытием поверхности. В спектрах $\alpha(\nu)$ доминируют полосы поглощения на валентных колебаниях Si-H_x ($x = 1, 2, 3$) с волновыми числами $2070\text{--}2170 \text{ см}^{-1}$, на деформационных колебаниях Si-H_x (660 см^{-1}), а также на „ножничных“ модах Si-H₂ (910 см^{-1}). При увеличении давления паров аммиака ($P_{\text{NH}_3} > 10$ Торр) в спектрах появляются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями Si-O-Si ($\nu = 1050\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$) и валентными колебаниями связей, адсорбированных на поверхности кремниевых нанокристаллов молекул NH₃ (рис. 2).

Как следует из анализа монотонной составляющей спектров $\alpha(\nu)$, представленных на рис. 2 и 3, свежеприготовленные образцы характеризуются относительно небольшим поглощением на свободных носителях заряда. Однако в парах NH₃ наблюдаются значительные вариации величины α (рис. 1–3, кривые 2, 3). Причем для образцов p -типа при давлении $P_{\text{NH}_3} = 1$ Торр фиксируется уменьшение поглощения на свободных носителях заряда (рис. 1 и 2, кривая 2), а при $P_{\text{NH}_3} = 20$ Торр величина α резко возрастает (рис. 2, кривая 3). Образцы n -типа характеризуются монотонным ростом величины поглощения на свободных носителях заряда во всем интервале используемых давлений (рис. 3, кривые 2 и 3).

На рис. 4 приведены рассчитанные из спектров $\alpha(\nu)$ зависимости концентрации носителей заряда N от давления паров аммиака P_{NH_3} , из которых следует, что концентрация свободных носителей заряда зависит также от типа используемой для изготовления meso-PS подложки. Отметим, что слои свежеприготовленных meso-PS существенно обеднены свободными носителями по сравнению с монокристаллической подложкой (см. таблицу) ввиду неполной активации легирующих примесей, а также частичного захвата носителей заряда на состоянии дефектов на поверхности кремниевых нанокристаллов [6]. При этом относительная концентрация

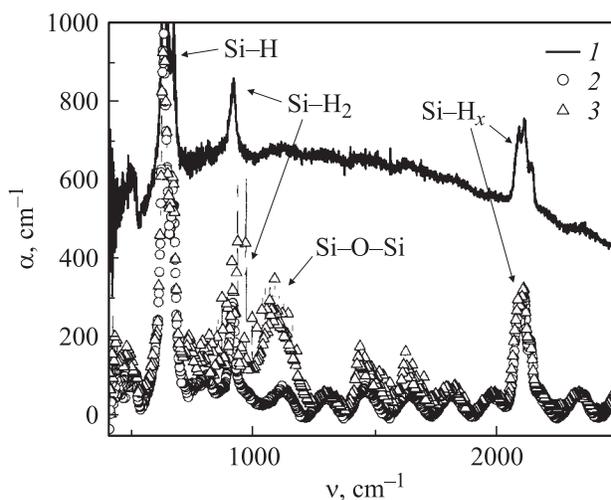


Рис. 1. Спектры поглощения образцов типа I в вакууме 10^{-5} Торр (1) и в атмосфере аммиака при давлениях P_{NH_3} , Торр: 2 — 1, 3 — 20.

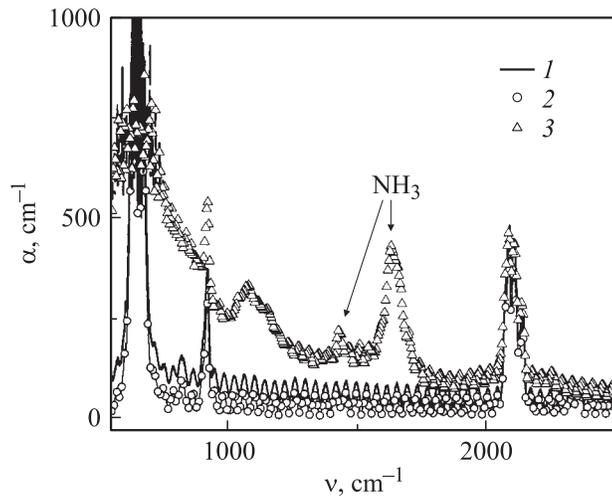


Рис. 2. Спектры поглощения образцов типа II. Обозначения 1–3 — то же, что и на рис. 1.

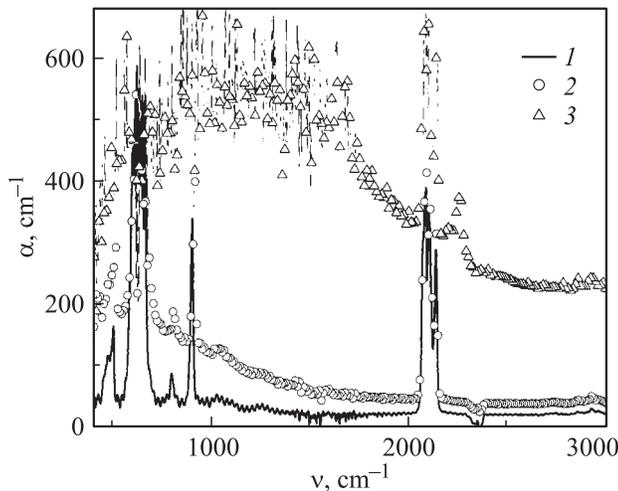


Рис. 3. Спектры поглощения образцов типа III. Обозначения 1–3 — то же, что и на рис. 1.

примеси (в пересчете на число кремниевых атомов) в слоях meso-PS не меньше, чем в используемой подложке [12].

Уменьшение N при росте P_{NH_3} от 0.1 до 1 Торр для образцов p -типа I и II (рис. 4, *a*) позволяет предположить, что при адсорбции молекул аммиака на поверхности нанокристаллов пористого кремния образуются мелкие донорные состояния, которые компенсируют исходно присутствующие акцепторные примеси. При дальнейшем увеличении P_{NH_3} число адсорбированных молекул возрастает и, как следствие, тип проводимости может изменяться на электронный. Это проявляется в виде роста величины N для образцов типа I и II при $P_{\text{NH}_3} > 2$ Торр.

Для образцов III фиксируется монотонный рост величины N от давления аммиака (рис. 4, *b*), что, очевидно, объясняется увеличением количества адсорбционно-индуцированных донорных состояний. Максимальная концен-

трация возникших при адсорбции электронов достигает $2.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для образцов n -типа (см. таблицу). В то же время для образцов p -типа максимальные значения N составляют $1.6 \cdot 10^{18}$ (образец II) и $4.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (образец I). Указанные значения хорошо согласуются с рассматриваемой концепцией образования мелких донорных состояний при адсорбции аммиака. С другой стороны, абсолютные максимальные значения N , вероятно, ограничиваются процессом дефектообразования в результате частичного окисления. Последний процесс возможен при больших давлениях (см. кривые 3 на рис. 1 и 2) вследствие присутствия в адсорбате остаточных примесей воды и кислорода.

Проведенные нами эксперименты показали, что поглощение на свободных носителях практически обратимо изменяется в циклах (напуск молекул при $P_{\text{NH}_3} < 1$ Торр)–откачка. Это указывает, что при адсорбции не происходит образование устойчивой химической связи между молекулами NH_3 и поверхностью крем-

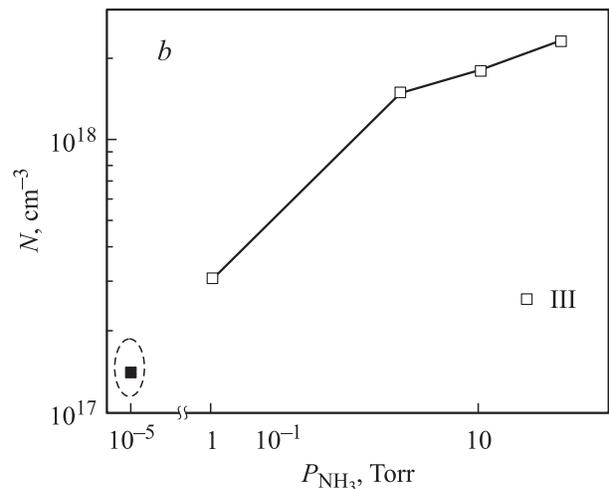
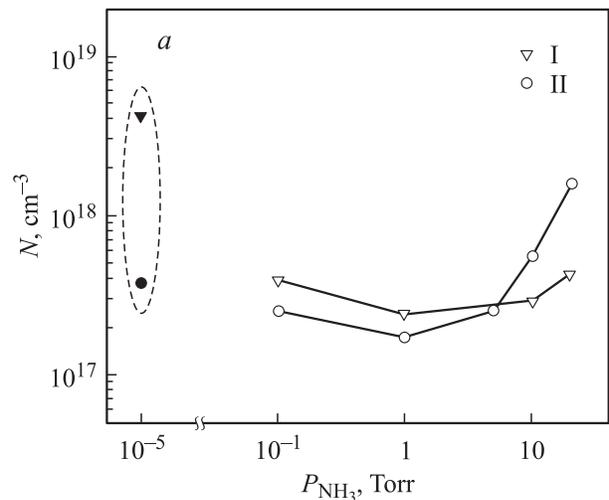


Рис. 4. Зависимости концентрации свободных носителей заряда N от давления аммиака P_{NH_3} для образцов: *a* — I, II и *b* — III. Пунктирной линией обведены значения N для свежеприготовленных образцов в вакууме 10^{-5} Торр.

ниевое нанокристалла, а следовательно, энергия связи молекулы с поверхностью меньше тепловой энергии при комнатной температуре (~ 26 мэВ). К сожалению, в рамках проведенных экспериментов не представляется возможным определить параметры (энергию активации, концентрацию) адсорбционно-индуцированных донорных состояний. Однако, поскольку в исследованных образцах meso-PS размеры кремниевых нанокристаллов достаточно велики для реализации квантово-размерных эффектов, можно ожидать, что электронные свойства адсорбционных состояний будут близки к таковым на поверхности монокристаллов кремния. Для более глубокого понимания природы и свойств возникших при адсорбции аммиака электронных состояний необходимы дальнейшие исследования.

4. Заключение

Как следует из проведенных исследований, при адсорбции аммиака на поверхности meso-PS образуются мелкие донорные состояния. Результирующая концентрация и тип носителей заряда зависят от давления адсорбата и типа используемой при получении meso-PS монокристаллической подложки. В образцах *n*-типа адсорбция аммиака ведет к росту концентрации свободных электронов. В легированных бором образцах при больших давлениях аммиака наблюдается инвертирование типа проводимости с дырочного на электронный. Полученные результаты свидетельствуют о возможности контролируемого управления типом и концентрацией равновесных носителей заряда в слоях meso-PS, что может представлять практический интерес при разработке различных электронных устройств на его основе.

Измерения были выполнены на оборудовании ЦКП МГУ.

Работа поддержана программой Министерства промышленности и науки РФ (контракт № 40.012.1.1.1153). Е.А. Константинова выражает благодарность за финансовую поддержку работы по гранту президента РФ (№ МК-2036.2003.02).

Список литературы

- [1] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [2] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. *Surf. Sci. Rep.*, **38**, 1 (2000).
- [3] N. Künzner, D. Kovalev, J. Diener, E. Gross, V.Yu. Timoshenko, G. Polisski, F. Koch, M. Fujii. *Opt. Lett.*, **26**, 1265 (2001).
- [4] D. Kovalev, E. Gross, N. Künzner, F. Koch, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 137401 (2002).
- [5] V.Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, F. Koch. *Phys. Status Solidi (b)*, **222**, R1 (2000).
- [6] Л.А. Осминкина, Е.В. Курепина, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *ФТП*, **38** (5), 603 (2004).
- [7] V.Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, V. Lysenko, M.G. Lisachenko, F. Koch. *Phys. Rev. B*, **64**, 085314 (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] Ю.В. Вашпанов. *Письма ЖЭТФ*, **23** (11), 77 (1997).
- [10] M. Chiesa, G. Amato, L. Boarino, E. Garrone, F. Geobaldo, E. Giamello. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5032 (2003).
- [11] L. Boarino, C. Baratto, F. Geobaldo, G. Amato, E. Comini, A.M. Rossi, G. Faglia, G. Le'ronde, G. Sberveglieri. *Mater. Sci. Engin. B*, **69–70**, 210 (2000).
- [12] G. Polisski, D. Kovalev, G.G. Dollinger, T. Sulima, F. Koch. *Physica B*, **273/274**, 951 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

The role of initial doping level in changing the free charge carrier concentration under the ammonia adsorption in a porous silicon

A.V. Pavlikov, L.A. Osminkina, I.A. Belogorokhov, E.A. Konstantinova, A.I. Efimova, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov

Faculty of Physics,
M.V. Lomonosov Moscow State University,
119992 Moscow, Russia

Abstract The ammonia adsorption effect on the free charge carrier concentration in porous silicon layers having different initial dopant types the boron or arsenic ones as well as different values of the doping levels has been investigated by the Fourier-transformed infrared spectroscopy. The ammonia adsorption in the *n*-type porous silicon has been found to raise the free electron concentration up to 10^{18} cm^{-3} . The carrier concentration in the *p*-type porous silicon shows a non-monotonic dependence on the ammonia pressure. The results obtained have been explained by appearance of the adsorption-induced shallow donor states which, alongside with the initial doping impurities and surface defects, determine the type and concentration of charge carriers in Si nanocrystals of the porous silicon layer due to the ammonia adsorption.