

# Влияние адсорбции молекул пиридина на концентрацию свободных носителей заряда и спиновых центров в слоях пористого кремния

© Л.А. Осминкина<sup>¶</sup>, А.С. Воронцов, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров

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

(Получена 29 июля 2004 г. Принята к печати 19 августа 2004 г.)

Методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса исследовано влияние адсорбции молекул пиридина ( $C_5H_5N$ ), проявляющего донорные свойства, на концентрацию свободных дырок и дефектов в слоях пористого кремния, различающихся морфологией составляющих его нанокристаллов и пор, а также концентрацией легирующей примеси бора. Установлено, что зависимость концентрации дырок от давления паров пиридина определяется исходным уровнем легирования пористого кремния бором, в то время как число дефектов — оборванных связей кремния практически не изменяется в процессе адсорбции для всех типов образцов. Для образцов, приготовленных на подложках с концентрацией бора  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , обнаружено уменьшение числа дырок при малых давлениях пиридина, что объяснено их захватом на поверхностные состояния адсорбированных молекул  $C_5H_5N$ . При давлениях пиридина, близких к давлению насыщенных паров, наблюдается рост концентрации дырок в слоях пористого кремния, связываемый с опустошением дырочных „ловушек“ вследствие увеличения диэлектрической проницаемости среды, окружающей нанокристаллы кремния, в условиях конденсации паров  $C_5H_5N$  в порах образца.

## 1. Введение

Известно, что в пористом кремнии (ПК), получаемом электрохимическим травлением монокристаллов кремния (см., например, работы [1–3]), могут существовать равновесные свободные носители заряда в достаточно большой концентрации,  $\sim (10^{17}–10^{19}) \text{ см}^{-3}$  [4–6]. Число носителей заряда оказывается весьма чувствительным к состоянию поверхностного покрытия и молекулярному окружению кремниевых нанокристаллов (nc-Si), из которых состоит ПК [5–7]. Данное свойство является следствием того, что значительная часть атомов расположена на поверхности nc-Si [2]. Наличие развитой внутренней поверхности, доступной для воздействия молекул из окружающей среды, делает ПК удобным модельным объектом для исследования фундаментальных закономерностей адсорбционных процессов [8]. В ряде работ исследовано влияние адсорбции молекул, образующих на поверхности nc-Si отрицательно и положительно заряженные комплексы (например,  $NO_2$  [5–7],  $CO_2$  [9],  $NH_3$  [10]), на электронные и оптические свойства ПК. Адсорбция таких активных молекул может на несколько порядков менять электропроводность nc-Si ( $NO_2$ ) или даже инвертировать тип проводимости nc-Si ( $NH_3$ ). Однако во всех вышеперечисленных работах использовались образцы ПК примерно одного уровня легирования, что не позволило установить роль легирующей примеси в процессах взаимодействия активных молекул с поверхностью nc-Si.

В настоящей работе в качестве адсорбата был выбран пиридин ( $C_5H_5N$ ), поскольку он обладает способностью адсорбироваться в виде  $(C_5H_5N)^+$ -комплексов на поверхности твердого тела [11]. Формирование указанных

заряженных комплексов на поверхности nc-Si может происходить либо при захвате дырки, либо путем образования химической связи между молекулами  $C_5H_5N$  и поверхностью nc-Si. В последнем случае адсорбированные молекулы могут быть рассмотрены как примесь донорного типа. Целью нашего исследования являлось выявление механизмов адсорбции молекул  $C_5H_5N$  на поверхности nc-Si, для чего с использованием методов инфракрасной (ИК) спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследовалось влияние адсорбции молекул  $C_5H_5N$  на концентрацию свободных носителей заряда и дефектов (спиновых центров) в ПК с различной концентрацией легирующей примеси (бора).

## 2. Методика эксперимента

Образцы ПК формировались на монокристаллических пластинах кремния (c-Si) *p*-типа проводимости с ориентацией поверхности (100) и удельным сопротивлением  $\rho \approx 1–5, 10–20 \text{ мОм} \cdot \text{см}$  и  $10–20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  (в дальнейшем именуется как образцы I, II и III соответственно — см. таблицу) стандартным методом электрохимического травления [1,2] в растворе  $HF(48\%):C_2H_5OH$  в соотношении 1 : 1 при плотности тока  $50 \text{ мА/см}^2$ . После окончания процесса порообразования пленки ПК отслаивались от подложки путем кратковременного увеличения плотности тока до  $500 \text{ мА/см}^2$ . Толщины полученных пленок составляли 30–50 мкм. Пористость определялась гравиметрическим методом и составляла 50–70% (см. таблицу). Полученные образцы характеризовались концентрацией бора, приблизительно равной уровню легирования подложки [12]. Однако они отличались морфологией nc-Si и размерами нанокристаллов и пор. Для образцов I размеры нанокристаллов и пор составляли

<sup>¶</sup> E-mail: osminkina@vega.phys.msu.ru  
Fax: (095)9391566

Параметры образцов

Образец	Удельное сопротивление подложки, Ом · см	Пористость, %	$N_p$ в nc-Si в вакууме, см <sup>-3</sup>	$N_s$ в nc-Si в вакууме, см <sup>-3</sup>	Максимальное значение $N_p$ в nc-Si в атмосфере C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, см <sup>-3</sup>
I	0.001–0.005	68	$2 \cdot 10^{19}$	$4 \cdot 10^{16}$	$2.3 \cdot 10^{19}$
II	0.01–0.02	50	$4 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{16}$	$5.7 \cdot 10^{18}$
III	10–20	70	$< 10^{16}$	$9 \cdot 10^{16}$	$< 10^{16}$

~ (15–20) нм, для образцов II ~ (5–6) нм и < 10 нм соответственно, для образцов III ~ (2–4) нм и < 10 нм соответственно [3].

Исследовались свежеприготовленные слои ПК в вакууме и в атмосфере C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Адсорбция молекул C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N осуществлялась на образцы, выдержанные в вакууме при остаточном давлении ~ 10<sup>-5</sup> Торр. Момент конденсации молекул C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N контролировался по возрастанию коэффициента отражения луча He–Ne-лазера от поверхности ПК. В работе использовалось безмасляное вакуумное оборудование фирмы „Varian“.

Регистрация ИК спектров пропускания осуществлялась с помощью фурье-спектрометра Perkin-Elmer RX I в диапазоне 400–6000 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup>. Исследования методом ЭПР были выполнены на спектрометре PS\_100.X (рабочая частота 9.5 ГГц, чувствительность прибора 5 · 10<sup>10</sup> спин/Гц). Для расчета g-факторов и концентраций дефектов использовались эталоны MgO с ионами Mn<sup>2+</sup> и CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O соответственно. Эксперименты проводились при комнатной температуре.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

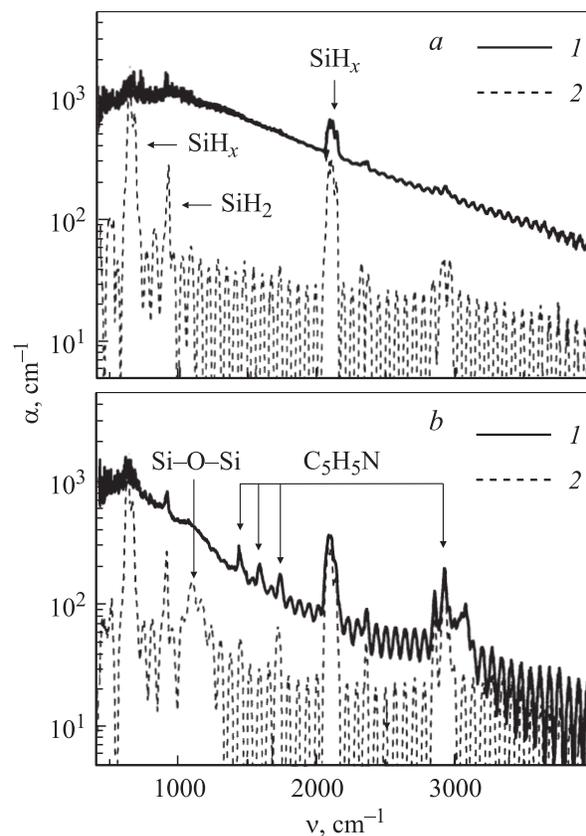
На рис. 1 представлены типичные спектры коэффициента поглощения ПК, рассчитанные из спектров пропускания ( $T$ ) по формуле  $\alpha(\nu) = -\ln(T)/d$  ( $\nu$  — частота,  $d$  — толщина слоя). Для образцов I в вакууме наряду с поглощением на поверхностных связях наблюдалась более плавно изменяющаяся с частотой компонента, связанная с поглощением на свободных носителях заряда (дырках) [5]. Отметим, что, в отличие от образцов I, образцы II характеризовались очень слабым поглощением на свободных дырках, а для образцов III его не удалось зарегистрировать (в пределах чувствительности метода). Анализ поглощения на свободных носителях заряда в образцах I и II свидетельствует о возможности применения классической модели Друде. Времена рассеяния дырок в nc-Si с характерными размерами, далекими от условий квантового размерного эффекта (образцы I и II), близки к значениям для подложки c-Si, используемой при получении ПК. Поэтому концентрация свободных носителей заряда в системе нанокристаллов

кремния может быть рассчитана по следующей формуле:

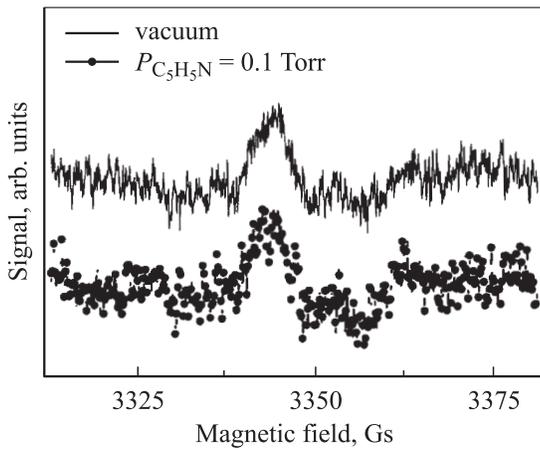
$$N_p = N_{c-Si} \frac{n}{(1-p)n_{c-Si}} \frac{\alpha}{\alpha_{c-Si}}, \quad (1)$$

где  $N_{c-Si}$  — концентрация свободных дырок в подложке c-Si,  $p$  — пористость пленки ПК,  $n$ ,  $\alpha$  и  $n_{c-Si}$ ,  $\alpha_{c-Si}$  — показатель преломления, коэффициент поглощения для ПК и c-Si соответственно. Величины  $n_{c-Si}$ ,  $\alpha_{c-Si}$  известны из литературных данных (см., например, [13,14]).

Значения концентрации дырок для свежеприготовленных образцов, рассчитанные по формуле (1), приведены



**Рис. 1.** Спектры коэффициента поглощения образца I в различных условиях: *a* — в вакууме при остаточном давлении 10<sup>-5</sup> Торр (1) и в парах пиридина при  $P_{C_5H_5N} = 0.1$  Торр (2); *b* — в парах пиридина при  $P_{C_5H_5N} = 2$  Торр (1) и при последующем вакуумировании после адсорбции (2). Стрелками отмечены полосы, соответствующие поглощению ИК излучения поверхностными связями ПК, а также адсорбированными молекулами пиридина.



**Рис. 2.** Спектры ЭПР образца III в вакууме при остаточном давлении  $10^{-5}$  Торр и в атмосфере молекул пиридина при  $P_{C_5H_5N} = 0.1$  Торр.

в таблице. Для образцов III была сделана оценка верхнего предела величины  $N_p$  (см. таблицу). Отметим, что хотя значение  $N_p$  коррелировало с концентрацией бора в подложке (т.е. было наибольшим для образцов I), все же оно примерно на порядок меньше, чем в подложке. Это может быть связано с захватом дырок на дефекты в ПК или с повышением энергии ионизации атомов бора в нанокристаллах кремния по сравнению с монокристаллом [5].

Чтобы ответить на этот вопрос, нами было проведено исследование ПК методом ЭПР (рис. 2). Величины  $g$ -факторов ( $g_{\perp} = 2.0078 \pm 0.0005$ ,  $g_{\parallel} = 2.0023 \pm 0.0005$ ) указывают на то, что регистрируемые нами дефекты представляют собой  $P_b$ -центры (дефекты типа оборванной связи кремния на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub>) [15]. В свежеприготовленном ПК наибольшая концентрация дефектов  $N_s$  (в пересчете на объем нанокристаллов) была зарегистрирована в слабо легированном образце III, наименьшая — в сильно легированном образце I (см. таблицу), т.е. наблюдается антикорреляция между величинами  $N_p$  и  $N_s$ . Данный экспериментальный факт можно объяснить захватом дырок на дефекты в ПК, которые переходят при этом в непарамагнитное состояние:



где  $P_b^0$ ,  $P_b^+$ ,  $h^+$  — дефект в нейтральном состоянии, дефект в положительно заряженном состоянии и свободная дырка в *nc*-Si соответственно.

Установлено, что адсорбция молекул пиридина в образцах I при малых давлениях ( $P_{C_5H_5N} < 1$  Торр) приводит к необратимому уменьшению величины поглощения на свободных дырках по сравнению со свежеприготовленным образцом (ср. кривые 1 и 2 на рис. 1, *a*). Для образцов II и III величина поглощения на свободных носителях заряда была практически неизменной после адсорбции при малых  $P_{C_5H_5N}$ .

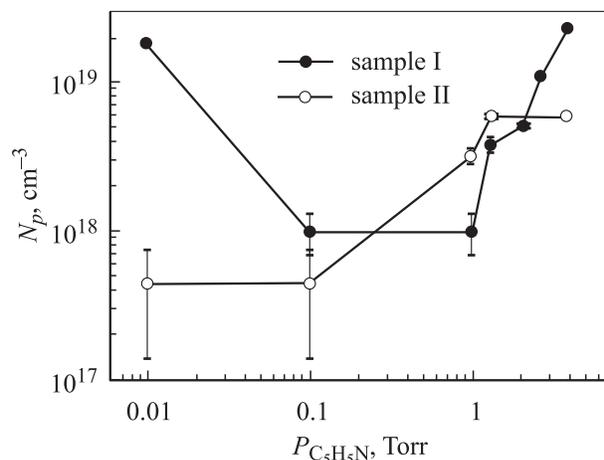
Напуск молекул при больших давлениях ( $P_{C_5H_5N} > 1$  Торр) для образцов I и II сопровождался ростом величины  $\alpha(\nu)$  (рис. 1, *b*, кривая 1). При этом наблюдалось обратимое изменение величины поглощения на свободных дырках в циклах напуск молекул–вакуумирование (рис. 1, *b*, ср. кривые 1 и 2). Поглощение на свободных носителях заряда в образцах III не было зафиксировано в атмосфере  $C_5H_5N$  при всех используемых значениях  $P_{C_5H_5N}$ .

На рис. 3 приведены рассчитанные по формуле (1) значения концентрации свободных дырок  $N_p$  в слоях ПК (образцы I и II), находящихся в атмосфере пиридина при различных давлениях. Как видно из рис. 3, адсорбция молекул пиридина в образцах I при малых давлениях  $N_p$  (примерно на порядок). Данный эффект можно объяснить, предположив, что на поверхности ПК формируются заряженные адсорбционные комплексы вследствие захвата свободной дырки из объема нанокристаллов кремния. Запишем этот процесс по аналогии с захватом дырок на дефекты (уравнение (2)) в следующем виде:



Свежеприготовленные образцы II характеризуются достаточно низкой концентрацией свободных дырок (см. таблицу), сопоставимой с минимальным значением  $N_p$ , которое можно определить из спектров  $\alpha(\nu)$ . Таким образом, в пределах чувствительности метода не удалось зарегистрировать изменения величины  $N_p$  в процессе адсорбции при малых давлениях (рис. 3).

Дальнейшее увеличение давления адсорбата привело к росту концентрации свободных дырок в ПК (рис. 3). Это обусловлено, по-видимому, тем, что при значениях  $P_{C_5H_5N}$ , близких к давлению насыщенных паров, пиридин конденсируется в порах исследуемых образцов. При этом эффективная диэлектрическая проницаемость ПК резко возрастает вследствие того, что пиридин в жидком состоянии имеет диэлектрическую



**Рис. 3.** Зависимость концентрации свободных носителей заряда от давления молекул пиридина для образцов I и II.

проницаемость  $\varepsilon_d = 12.3$  [11]. Известно, что заполнение пор средой с высоким значением  $\varepsilon_d$  ( $\varepsilon_d \geq \varepsilon_{Si} = 11.8$ ,  $\varepsilon_{Si}$  — диэлектрическая проницаемость кремния) приводит к уменьшению энергии активации примесных атомов [5], что в свою очередь ведет к увеличению концентрации свободных носителей заряда (дырок в нашем случае). Действительно, наибольшая величина  $N_p$  достигается в образцах I (с наибольшей концентрацией бора) (рис. 3, таблица). Отметим, что для образцов II рост величины  $N_p$  в зависимости от  $P_{C_5H_5N}$  начинается раньше, чем для образцов I (рис. 3). Это связано с разницей в пороге конденсации пиридина, обусловленной различным диаметром пор в исследуемых образцах. Действительно, в порах меньшего размера конденсация наступает раньше вследствие капиллярного эффекта. Отметим, что наряду с уменьшением энергии активации примесных атомов бора к увеличению концентрации свободных дырок ведет также уменьшение энергии связи дырок с „ловушками“ — комплексами  $(C_5H_5N)^+$  и дефектами (см. уравнения (2) и (3)) при конденсации пиридина в порах ПК.

Для сравнения отметим, что в работе [10] адсорбция донорных молекул (на примере аммиака) на поверхности сильно легированного ПК  $p$ -типа проводимости приводит к росту концентрации свободных электронов, т. е. ПК становится полупроводником  $n$ -типа. Однако наши экспериментальные данные трудно объяснить с позиций инвертирования типа проводимости, поскольку достигаемая в эксперименте максимальная величина  $N_p$  растет с увеличением уровня легирования бором исходного ПК. При этом для образцов II величина  $N_p$  приближается к уровню легирования монокристаллической подложки ( $5.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Это обусловлено малым диаметром пор в данном образце, что приводит к полной конденсации пиридина в его порах.

Поскольку адсорбция  $C_5H_5N$  в значительной мере влияет на величину  $N_p$ , возникает вопрос, в какой форме протекает адсорбция, т. е. являются ли молекулы  $C_5H_5N$  физически адсорбированными на поверхности  $nc$ -Si или это одна из форм хемосорбции. Ответ на этот вопрос может дать анализ в спектрах  $\alpha(\nu)$  полос поглощения, соответствующих различным локальным поверхностным колебаниям. Так, на поверхности свежеприготовленных образцов присутствуют деформационные колебания  $Si-H_x$  с максимумом полосы при  $660 \text{ см}^{-1}$ , деформационные моды  $Si-F$  при  $866 \text{ см}^{-1}$ , ножничные колебания  $Si-H_2$  при  $910 \text{ см}^{-1}$ , валентные моды  $Si-H_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) с частотами  $2070-2170 \text{ см}^{-1}$ . В слоях ПК, подвергнутого воздействию молекул пиридина при больших давлениях, наблюдается поглощение в диапазонах  $1430-1757 \text{ см}^{-1}$  и  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1,  $b$ , кривая I). Данные полосы соответствуют поглощению на валентных колебаниях  $C-N$  и  $C-H$  молекул  $C_5H_5N$  [9]. Спектры  $\alpha(\nu)$  не содержат линий, соответствующих поглощению на поверхностных колебаниях типа  $Si-N$  или  $Si-C$ . Таким образом, анализ поверхностных химических связей и эффект необратимости поглощения на свободных дырках при

малых величинах  $P_{C_5H_5N}$  подтверждают сделанный выше вывод о том, что молекулы  $C_5H_5N$  адсорбируются с формированием комплексов с переносом заряда, однако без образования ковалентных связей с поверхностью  $nc$ -Si.

Необходимо отметить, что при больших величинах  $P_{C_5H_5N}$  происходило окисление образцов (полоса связей  $Si-O-Si$  в диапазоне  $1050-1100 \text{ см}^{-1}$  [2]). Данный процесс, по-видимому, инициируется разрушением стенок пор в ПК капиллярными силами в процессе напуска-откачки молекул  $C_5H_5N$  при больших давлениях, в результате чего происходит окисление оборванных кремниевых связей. Действительно, эксперименты по ЭПР показали, что в атмосфере пиридина при малых величинах  $P_{C_5H_5N}$  концентрация дефектов оставалась неизменной. Однако при больших  $P_{C_5H_5N}$  наблюдался некоторый рост  $N_s$ , что может быть вызвано упомянутым окислением образцов.

## 4. Заключение

Как следует из полученных экспериментальных данных, молекулы  $C_5H_5N$  адсорбируются на поверхности кремниевых нанокристаллов в виде  $(C_5H_5N)^+$ -комплексов без образования ковалентных связей с ПК. При малых давлениях молекул  $C_5H_5N$  наблюдается уменьшение концентрации свободных дырок в объеме нанокристаллов вследствие их захвата адсорбированными молекулами  $C_5H_5N$ . При больших давлениях количество свободных носителей заряда в ПК увеличивается вследствие уменьшения энергии активации примеси бора и дырочных „ловушек“ на поверхности кремниевых нанокристаллов. Концентрация дефектов в процессе адсорбции пиридина оставалась практически неизменной.

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

Работа также поддержана программой Министерства промышленности и науки Российской Федерации (контракт № 40.012.1.1.1153). Измерения были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования МГУ.

## Список литературы

- [1] A. Ulihr. Bell Syst. Tech., **35**, 333 (1956).
- [2] W. Theiß. Surf. Sci. Rep., **29**, 91 (1997).
- [3] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart. Mater. Sci. Eng., **69-70**, 11 (2000).
- [4] V.Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, F. Koch. Phys. Status Solidi B, **222**, R1 (2000).
- [5] V.Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, V. Lysenko, M.G. Lisachenko, F. Koch. Phys. Rev. B, **64**, 085 314 (2001).
- [6] L. Boarino, C. Baratto, F. Geobaldo, G. Amato, E. Comini, A.M. Rossi, G. Faglia, G. Lerondel, G. Sberveglieri. Mater. Sci. Eng. B, **69-70**, 210 (2000).

- [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] П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **30** (8), 1479 (1996).
- [9] M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo, L. Boarino, M.J. Sailor. *Phys. Status Solidi A*, **197** (2), 365 (2003).
- [10] M. Chiesa, G. Amato, L. Boarino, E. Garrone, F. Geobaldo, E. Giamello. *Angew. Chem.*, **42**, 5031 (2003).
- [11] А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. *Начала органической химии* (М., Химия, 1974) т. 2, с. 298.
- [12] G. Polisski, G.G. Dollinger, A. Bergmaier, D. Kovalev, H. Heckler, F. Koch. *Phys. Status Solidi A*, **168**, R1 (1998).
- [13] В.И. Гавриленко, Ф.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [14] H. Hara, Y. Nishi. *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1222 (1966).
- [15] E.H. Poindexter, P.J. Caplan, B.E. Deal, R. Razouk. *J. Appl. Phys.*, **52** (2), 879 (1981).

Редактор Л.В. Шаронова

## The influence of pyridine molecule adsorption on the free charge carrier and spin center concentrations in porous silicon layers

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

Lomonosov Moscow State University  
(Physics Department),  
119992 Moscow, Russia

**Abstract** The influence of donor pyridine molecule ( $C_5H_5N$ ) adsorption on the concentration of free holes and defects in porous silicon layers assembled from silicon nanocrystals of different morphology and boron doping level has been studied by FTIR and EPR spectroscopy. It was found that the character of the hole concentration dependence on the pyridine vapor pressure is determined by the initial boron doping level in porous silicon, while the number of the defects i.e. silicon dangling bonds does not virtually vary during the adsorption for all types of samples. For samples fabricated on substrates with the boron doping level  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  a decrease in the hole density under small pressures of  $C_5H_5N$  has been observed. This fact is explained by the hole capture by surface states of the adsorbed pyridine molecules. The pyridine adsorption at pressures that are close to the saturation vapour pressure results in a significant increase of the hole density, which is explained by the hole trap exhaustion, caused by an increase in the dielectric constant of the medium ( $C_5H_5N$ ) surrounding the silicon nanocrystals, under the pyridine vapour condensation in the sample pores.