

Виникнення додаткової електронної провідності кремнієвих структур в атмосфері вологого аміаку: квантовохімічне моделювання

Ф.О. Птащенко*

Одеська національна морська академія, вул. Дідріхсона, 8, 65029 Одеса, Україна

(Одержано 22.03.2016, опубліковано online 21.06.2016)

В даній роботі систематично надані експериментальні дані і критично розглянуті їх теоретичні пояснення, які відносяться до зміни провідності різних кремнієвих структур при адсорбції молекул аміаку. Ми провели квантовохімічні розрахунки для оцінки можливості появи електронної провідності при протонуванні молекули NH_3 на природній поверхні Si. Наші розрахунки забезпечують повне пояснення експериментальних результатів з цього питання, отриманих останнім часом.

Ключові слова: Квантово-хімічні розрахунки, Адсорбція, Аміак, Вода, Поверхневе легування, Кремній, Оксид кремнію.

DOI: 10.21272/jnep.8(2).02049

PACS numbers: 68.43.Bc, 82.65._r

1. ВСТУП

Вплив адсорбції газів на електричні властивості напівпровідників є сучасною та актуальною темою досліджень. В літературі згадується, що адсорбція різних молекул (в тому числі аміаку) може приводити до зміни провідності різних кремнієвих структур: поруватого кремнію [1-9], кремнієвих нанодотів [10-11], *p-n*-переходів [12-16] та аморфний C-Si-переходів [17]. На основі цього ефекту можливо створення високочутливих газових сенсорів. Але мікроскопічний механізм зміни провідності є й досі предметом дискусії. Метою даної роботи є узгоджене з експериментом пояснення цього явища на основі квантовохімічного моделювання. Моделювання дало нам змогу встановити ступінь впливу різних чинників на цей процес, зокрема, присутності гідроксильних груп і адсорбованих молекул води на природній поверхні кремнію та наявності обірваних зв'язків на інтерфейсі Si-SiO₂ (*р*-центрів).

2. ОГЛЯД РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РОБІТ

Для прояснення механізму виникнення додаткової електронної провідності кремнію при адсорбції молекул NH_3 надамо короткий аналіз результатів експериментальних робіт, присвячених цьому питанню. За відомими нам літературними даними, вивченням впливу аміаку та інших газів на мезопоруватий кремній (*m*-PS) та структури на його основі займалося декілька дослідницьких груп. Найбільш докладні відомості по цій темі опубліковані в роботах італійських авторів Гарроне та ін. [1-6] і роботах російських авторів Тимошенко та ін. [7-9]. В обох групах вивчалися ІЧ спектри поглинання та ЕПР від *m*-PS, вміщеного в атмосферу аміаку. Італійські автори також вивчали вплив адсорбції аміаку на електричну провідність поруватого кремнію [6]. Китайські автори [10, 11] вивчали залежність провідності кремнієвих нанодотів (SiNW) від тиску аміаку. Наші експериментальні роботи [12-16] були присвячені вивченню впливу парів аміаку на прямий та зворотний струм в кремнієвих *p-n*-переходах.

Результати більшості експериментальних робіт свідчили про наступне:

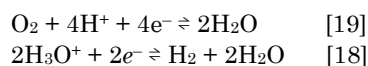
1. При уміщенні кремнієвих структур в пари аміаку в них зростає концентрація вільних електронів. На це вказують сигнали ЕПР та поява монотонної складової в ІЧ спектрі [1-3, 7-9], а також залежність провідності від тиску парів аміаку [6, 10-16].
2. Процес зміни концентрації електронів при адсорбції NH_3 є оборотним, тобто після вилучення зразків з атмосфери аміаку концентрація електронів спадає до початкового значення – це відмічають всі автори досліджень. Таке спадання концентрації вільних електронів відбувається дуже швидко – за декілька секунд [11, 13-14].
3. В ІЧ-спектрах спостерігалися піки, характерні для зв'язків Si-O [2, 7, 9]. Отже, поверхні будь-яких (навіть свіжо приготованих) кремнієвих структур були частково окислені.
4. У роботах, присвячених вивченню спектрів ЕПР [3, 8-9] фіксувалася наявність *р*-центрів – обірваних зв'язків на границі Si-SiO₂.
5. В більшості робіт [7-16] прямо зазначалося, що зростання концентрації електронів відбувається лише в парах вологого аміаку, тобто при наявності молекул води. Лише італійські автори [1-6] не вказували на це явно. Присутність адсорбованих молекул води на їхніх зразках може довести факт наявності *р*-центрів [3], отже, наявності природного оксиду, який утворюється при кімнатних температурах лише в присутності молекул води.
6. Залежність провідності кремнієвих структур насичувалася при зростанні тиску NH_3 приблизно до значень ~ 10 Торр (1330 Па) [5, 8-9, 11, 13-14], тобто до значень покриття, що відповідають заповненню 1 молекула аміаку на поверхневу комірку SiO₂ або $\sim 2,2 \cdot 10^{14}$ мол./см².
7. Поверхні кремнієвих *p-n*-переходів з високою чутливістю до аміаку, використані у наших дослідженнях, були повністю покриті тонким шаром природного окислу товщиною до 1.5 нм, про що свідчили еліпсометричні вимірювання. Зразки, вкриті товстим шаром оксиду мали низьку чутливість до парів аміаку.

* fed.ptas@mail.ru

3. ОГЛЯД І ОБГОВОРЕННЯ ВІДОМИХ ТЕОРЕТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ

Наведемо тепер теоретичні пояснення механізму зміни провідності кремнію при адсорбції молекул аміаку, які зустрічаються в сучасних експериментальних та розрахункових роботах.

В роботі [11] експериментально встановили, що адсорбція вологих парів луги (NH_3) та кислоти (HNO_3) може змінювати величину і тип провідності кремнієвих нанодротів від *n*- до *p*-типу. Автори пояснювали це явище обміном електронами між кремнієм та електролітом – адсорбованою плівкою води з певним рівнем рН. Вперше поверхневий обмін зарядами згадується в роботах [18-19] при поясненні виникнення провідності *p*-типу у гідрогенованому алмазі. Сутність цього ефекту полягає в наступному. У тонкій плівці води, адсорбованій на поверхні алмаза відбуваються окислювально-відновлювальні реакції, тобто реакції з обміном електронами між електрохімічною парою. В цих реакціях беруть участь протони, H^+ або гідроксили OH^- , концентрація яких (рівень рН) визначається наявністю у розчині кислотних або лужних молекул. Рівняння Нернста зв'язує електрохімічний потенціал електронів μ_e в електроліті з активністю (концентрацією) окислювачів та відновлювачів, або рівнем рН. Іншими словами, μ_e у адсорбованому розчині залежить від його кислотності. Якщо розчин буде знаходитися в контакті з твердою фазою, то електрони будуть переходити у напрямку, який забезпечує наближення рівня Фермі твердої фази до μ_e електроліту (буде виникати певний приповерхневий вигин зон). В [18,19] було запропоновано два альтернативні типи окислювально-відновлювальних реакцій за участю атмосферних кисню та водню:



Ці реакції можуть змінювати μ_e в межах від -5.66 eВ до -4.83 eВ та від -4.61 eВ до -3.80 eВ, відповідно, при зміні рН електроліту від 0 до 14. Отже, збільшення кислотності електроліту знижує рівень Фермі твердої фази. Обидві реакції пояснювали провідність *p*-типу алмаза, в якого стеля валентної зони лежить поблизу значення -5 eВ. Автори [11] механічно перенесли таке пояснення від гідрогенованого алмазу на кремнієві нанодроги. За їх теорію, виникнення *p*- і *n*-типів провідності пов'язано з протіканням обох реакцій. При цьому в [11] межі, в яких змінюється μ_e не були розраховані з рівняння Нернста. Автори припустили, що значення μ_e при рН = 7 дорівнює енергії Фермі нелегованого кремнієвого нанодрота (-4.73 eВ). Таке необгрунтоване припущення, а також малу ймовірність реакції [18] за участю атмосферного водню (якого мало у повітрі) робить пояснення поверхневого легування, запропоноване в [11] сумнівним.

Автори [4-5] намагалися пояснити донорні властивості молекул NH_3 , адсорбованих на поверхні *m*-PS *p*-типу. Проведені в [5] дослідження (MAS)-NMR спектрів показали, що після анодного травлення кремнію, атоми легуючої домішки бору опиняються

підповерхневих шарах (не на самій поверхні). Біля цих атомів В можуть утворюватися поверхневі атоми кремнію з обірваним зв'язком (Si^-), не пасивовані атомами водню, рис. 1а. На думку авторів, донорні комплекси утворюються при адсорбції молекул аміаку саме на (Si^-) поблизу атомів В. Для моделювання цього процесу в [5] були проведені квантовохімічні розрахунки на модельному кластері $\text{Si}_{17}\text{H}_{25}\text{V}$ на рівні теорії функціоналу густини B3LYP/6-31 + G(d,p). Розрахований заряд молекули NH_3 по Маллікену в описаному вище положенні дорівнював $+0.42e$. Отже, автори вважали, що молекула NH_3 як сильна Льюїсівська основа віддає електрон у зону провідності кремнію.

Автори найсучасніших розрахункових робіт [20-22] піддали сумніву таке «хімічне» пояснення донорних властивостей аміаку, оскільки позитивний Міллікенівський заряд скоріше показує іонний характер зв'язку адсорбованих молекул NH_3 , ніж характеризує здатність заповнювати або вивільняти електронний стан. Для дослідження електронної структури адсорбційних комплексів в роботах [20-22] методом плоских хвиль з обмінно-кореляційним функціоналом PBE були змодельовані кремнієві нанодроги діаметром ~ 1.5 нм, пасивовані атомами водню. Автори розглянули два випадки адсорбції молекул NH_3 на (Si^-): поблизу атомів В (як в роботах [4, 5], рис. 1а) і без домішкових атомів, рис. 1б. Розрахунки показали, що зонна структура кремнієвого нанодрота з комплексом ($\text{NH}_3 + (\text{Si}^-) + \text{V}$) відповідає власному напівпровіднику, рівень Фермі знаходиться в середині забороненої зони. У випадку адсорбційного комплексу ($\text{NH}_3 + (\text{Si}^-)$) рівень Фермі піднімається до дна зони провідності, утворюється *n*-тип провідності. Але до розрахунків [20-22] виникає декілька зауважень. Розрахована ширина забороненої зони тонкого нанодрота, як свідчили самі автори, була суттєво заниженою. Це могло бути пов'язано з недосконалістю використаного GGA-методу, обмінно-кореляційного функціоналу та базисного набору [23]. Таке заниження ширини забороненої зони могло якісно змінити реальну картину заповнення енергетичних рівнів. Також не було прозоро пояснено, чому саме відбувається підйом рівня Фермі при адсорбції молекули NH_3 .

4. АНАЛІЗ МОДЕЛІ

Для уточнення і пояснення електронної структури згаданих вище адсорбційних комплексів нами були проведені квантовохімічні розрахунки на більшому ніж в [5], трьохшаровому кластері $\text{Si}_{67}\text{H}_{55}\text{V}$ (рис. 1) на рівні методу функціоналу густини B3LYP/6-311 ++ G(d,p). Гібридний функціонал B3LYP адекватніше, ніж у [20] оцінює положення енергетичних рівнів, а широкий базисний набір 6-311 ++ G(d,p) включає дифузні функції, необхідні для надійного опису адсорбції – взаємодії на великих відстанях. Вибраний нами базисний набір та розрахунковий метод показав дуже добру відтворюваність експериментальних результатів при моделюванні адсорбції NH_3 на SiO_2 [24]. Крім того, розрахована нами енергія зв'язку молекули NH_3 в положенні, показаному на рис. 1а, 1.39 eВ практично співпала з розрахованою в [5] 133 кДж/моль (1.38 eВ).

Розрахована в [19] енергія адсорбції молекул NH_3 на обірваному зв'язку атома Si (рис. 16, стан **V**) становила 0,21 eV для поверхні {111}. Нами була отримана менша величина, 0,06 eV, яка бачиться більш адекватною, оскільки зв'язок молекули NH_3 з неспареним електроном має бути слабким. У молекули аміаку від'ємна спорідненість з електроном і дуже велика робота виходу (> 10 eV). Це означає, що молекулі аміаку енергетично не вигідно ані приймати неспарений електрон ані віддавати свій, тобто утворювати з (Si^-) хімічний зв'язок. Тому низька енергія зв'язку (порядку енергії теплових коливань) робить неможливим утворення стійкого стану з адсорбованою молекулою NH_3 . Крім того, наші розрахунки показали, що існує ще один стаціонарний стан з такою ж енергією зв'язку ($\sim 0,06$ eV), коли молекула аміаку перевернута, рис. 1в (стан **A**). На рис. 2 показана електронна структура (схема енергетичних рівнів) розрахункового кластера без домішок, з домішками В і Р, з обірваним зв'язком (Si^-) та адсорбованими молекулами NH_3 в стані **V** і **A** та H_2O . Хоча квантові ефекти призводять до збільшення ширини забороненої зони для невеликих кластерів, якісна картина розподілу енергетичних рівнів буде вірною. Найвищий заповнений енергетичний рівень (НОМО) атома Р і найнижчий вільний рівень (LUMO) атома В приблизно вказують межі забороненої зони об'єму Si та енергетичне положення можливих донорних і акцепторних рівнів. В літературі, наприклад, [25-27] згадується, що обірваний зв'язок атома Si (або p_b -центр) повинен створювати в забороненій зоні енергетичні рівні. В залежності від оточення (Si^-) (наявності адсорбованих молекул та легування) цей рівень може зсуватися, набувати донорний або акцепторний характер. Наші розрахунки показали наявність таких рівнів. Хоча НОМО і LUMO кластера з (Si^-) лежать в забороненій зоні, вони не відповідають ні мілким донорним ані акцепторним станам. Адсорбція молекули NH_3 на (Si^-) в стані **V** на $\sim 0,44$ eV підвищує енергію НОМО, що може пояснити її донорні властивості. Але при адсорбції молекул в стані **A**, такого підвищення не відбувається. Для порівняння, ми змоделивали також адсорбцію молекули води на (Si^-), рис. 1г. В цьому випадку також спостерігається підвищення НОМО, хоча на дещо меншу величину, $\sim 0,27$ eV. Але експериментально суттєві донорні властивості водяних парів не зареєстровані.

Проти запропонованого в [20-22] пояснення донорних властивостей аміаку свідчать ще декілька аргументів. Викликає сумнів наявність в поруватому кремнії або кремнієвих нанодротах в достатній кількості поверхневих атомів з обірваними зв'язками. Такі стани є енергетично не вигідними та хімічно дуже активними і швидко насичуються (або залягаються під шаром окислу). Запропонована модель також не пояснює роль молекул води в процесі зміни провідності.

Таким чином, на даний час в літературі не існує несуперечливого пояснення виникнення надлишкової електронної провідності при адсорбції молекул аміаку.

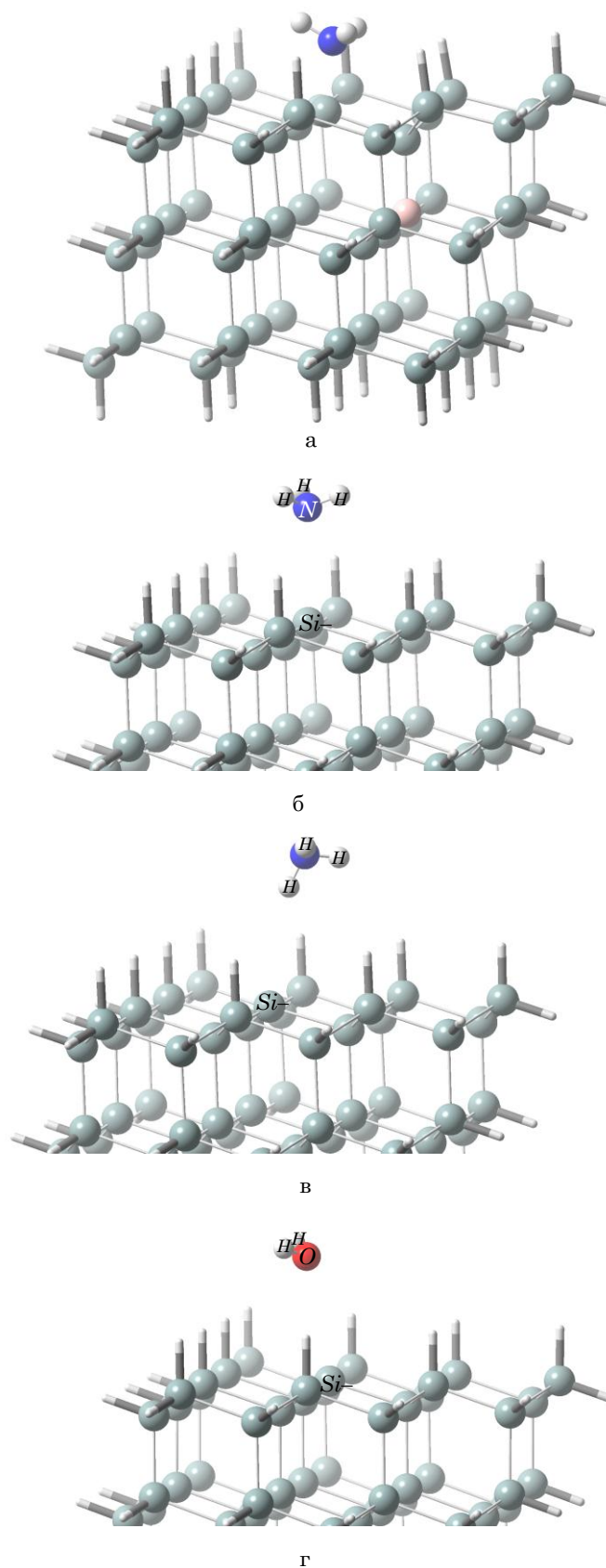


Рис. 1 – Модельний кластер: з домішкою В та адсорбованою молекулою NH_3 (а), з адсорбованою молекулою NH_3 , стан **V** (б), з адсорбованою молекулою NH_3 , стан **A** (в), з адсорбованою молекулою H_2O (г)

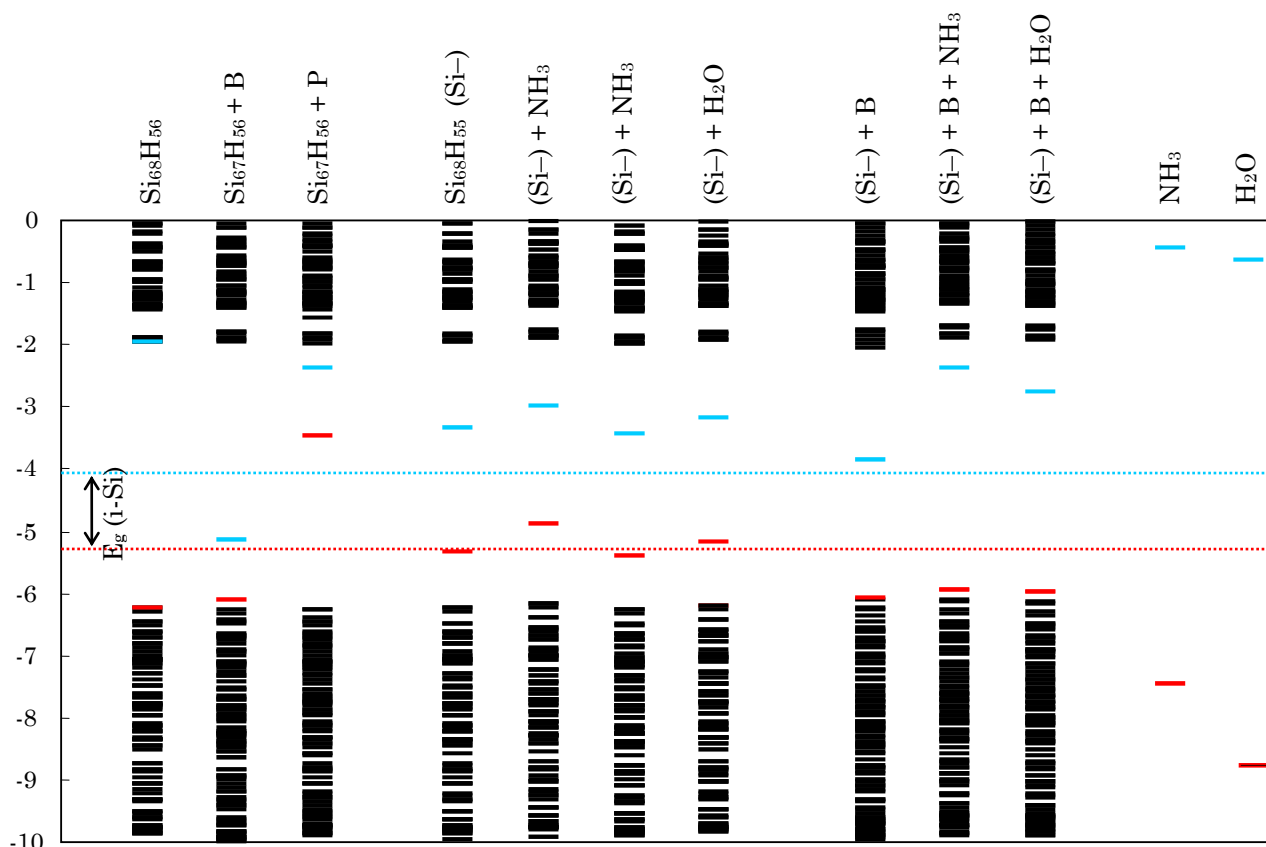


Рис. 2 – Електронна структура (схема енергетичних рівнів) модельного кластера в присутності домішок і адсорбованих молекул. Червоними смужками позначені рівні НОМО, синіми – LUMO

5. МОДЕЛЬ ВИНИКНЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ ПРОВІДНОСТІ КРЕМНІЮ ПРИ ПРОТОНУВАННІ МОЛЕКУЛИ АМІАКУ

На основі згаданих вище експериментальних результатів можна зробити наступні необхідні висновки та припущення про механізм виникнення електронної провідності при адсорбції молекул NH_3 :

1. При адсорбції молекул NH_3 в зоні провідності кремнію виникають електрони (п.1).
2. Для виникнення електронної провідності необхідна наявність молекул води (п.5).
3. У процесі можуть брати участь окислені ділянки поверхні кремнію (п. 3,6,7). Найімовірніше, адсорбція молекул NH_3 відбувається на силанольних групах $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, якими вкритий природний окисел кремнію [24].
4. Оборотною процесу виникнення провідності п-типу та висока швидкість спадання концентрації електронів при вилученні зразків з атмосфери вологого аміаку (п.2) свідчить про те, що у склад поверхневих зарядових центрів входить хоча б одна молекула, яка має малу енергію зв'язку з поверхнею (фізично адсорбована).
5. В процесі поверхневого легування можуть брати участь p_b -центри (п. 4), які знаходяться під не дуже товстим шаром оксиду (п. 7).

На основі цих висновків нами пропонується нова модель виникнення електронної провідності кремнію в парах вологого аміаку. Сутність її полягає у наступному. В нашій попередній роботі [24] показа-

но, що на природному шарі окислу кремнію, вкритому силанольними групами ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) можливе перенесення протона від групи $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ до молекули аміаку з утворенням іонної пари $(\text{NH}_4^+) + (\equiv\text{Si}-\text{O}^-)$. Силанольні групи є своєрідними "гачками", якими можуть ефективно (потрійним водневим зв'язком) закріплюватися молекули NH_3 і H_2O . Ймовірність процесу протонування зростає при зростанні кількості молекул води, адсорбованих поблизу NH_3 . Молекули води слугують "передавальною ланкою" при перенесенні протона від силанольної групи до молекули аміаку і екранують електричне поле між іонною парою (знижують її енергію). Утворені іонні пари своїм локальним електричним полем впливають на найближчі до поверхні дефекти – p_b -центри. При цьому їх енергетичні рівні можуть підвищуватися і p_b -центри можуть віддавати електрони у зону провідності та заряджатися позитивно.

Для перевірки запропонованої моделі нами були проведені квантово-хімічні розрахунки. Природно окислена поверхня кремнію була змодельована двошаровим кластером $\text{Si}_{74}\text{O}_{133}\text{H}_{66}$ β -кристалобіту з дванадцятьма шестигранными комітками у кожному шарі, рис. 3а, б. β -кристалобіт найбільш адекватно моделює природно окислений кремній або мезопоруватий SiO_2 [28-29], оскільки він має подібну локальну структуру та близьке значення густини і показника заломлення. Об'єктом модельних досліджень була вибрана повністю гідроксилувана грань (111) β -кристалобіту. На поверхні вона закінчується сила-

нольними групами $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, як і природний оксидний шар на поверхні кремнію [30].

Розрахунки проводилися в програмному середовищі Firefly (версія 8.0.1) [31, 32] методом функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом V3LYP. Для гідроксильних груп верхньої поверхні і адсорбованих молекул був вибраний базис 6-311++g(d,p) з дифузними функціями, врахування яких важливе при моделюванні слабких зв'язків, що утворюються при адсорбції. Для економії машинного часу інші атоми були змодельовані в базисі 6-31g(d,p). Деталі процедури розрахунків докладно описані в [24].

Процес протонування молекули NH_3 відбувається, як показано на рис. Зв стрілками: молекула аміаку (з атомом N) притягує протон від найближчої OH-групи A з утворенням іона NH_4^+ ; цій групі надається протон від молекули води B, до якої, в свою чергу, передається протон від OH-групи C сусідньої комірки з утворенням іона $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$. В [24] ми показали, що для ефективного протонування молекула аміаку повинна бути оточена ≥ 5 молекулами води, розміщеними в приповерхневому шарі. Енергія кластера з 6 молекулами H_2O на рис. 3 у стані з іонною парою лише на 0.013 eV вища, ніж у неіонізованому стані, бар'єр протонування складає 0.34 eV, отже процес протонування є дуже ймовірним. Важливо, що одна молекула H_2O обов'язково повинна знаходитися над молекулою аміаку (її добре видно на рис. 3б). Ця молекула суттєво (на ~ 0.3 eV) зменшує різницю між енергіями в протонізованому і непротонізованому станах, без неї протонування стає енергетично невигідним. Розрахована енергія зв'язку такої молекули дорівнювала 0.20 eV. Вона набагато менша, ніж енергія зв'язку інших молекул H_2O і NH_3 , адсорбованих в приповерхневому шарі (близько 0.7 eV). Тому легкий вихід цієї молекули із адсорбційного комплексу може відповідати за швидке спадання надлишкової провідності кремнієвих структур при вилученні із атмосфери вологого аміаку. Розрахунки показали, що іонна пара $(\text{NH}_4^+) + (\equiv\text{Si}-\text{O}^-)$ набуває дипольний момент близько 10 Дебаїв незалежно від кількості адсорбованих молекул води. Вертикальна складова цього дипольного моменту направлена вгору, від об'єму кластера. Поле диполя (іонної пари) змінює електростатичний потенціал в деякій найближчій області. Просторовий розподіл зміни потенціалу ми знайшли, віднявши розрахований потенціал на центрах атомів після протонування від потенціалу до протонування. На рис. 4 насиченість червоного і зеленого кольору показує збільшення і зменшення потенціалу атомів після протонування. Зменшення потенціалу (підвищення енергетичних рівнів електронів) більш значне ніж збільшення і поширюється на більшу відстань. Це можна пояснити тим, що негативний заряд групи $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ знаходиться ближче до поверхні кластера. На атомах, показаних на рис. 4 стрілками, відбувається найбільші по модулю зміни потенціалу серед усіх атомів H нижньої грані кластера. Зменшення і збільшення потенціалу на них дорівнюють -0.27 В і $+0.18$ В відповідно. Вказані

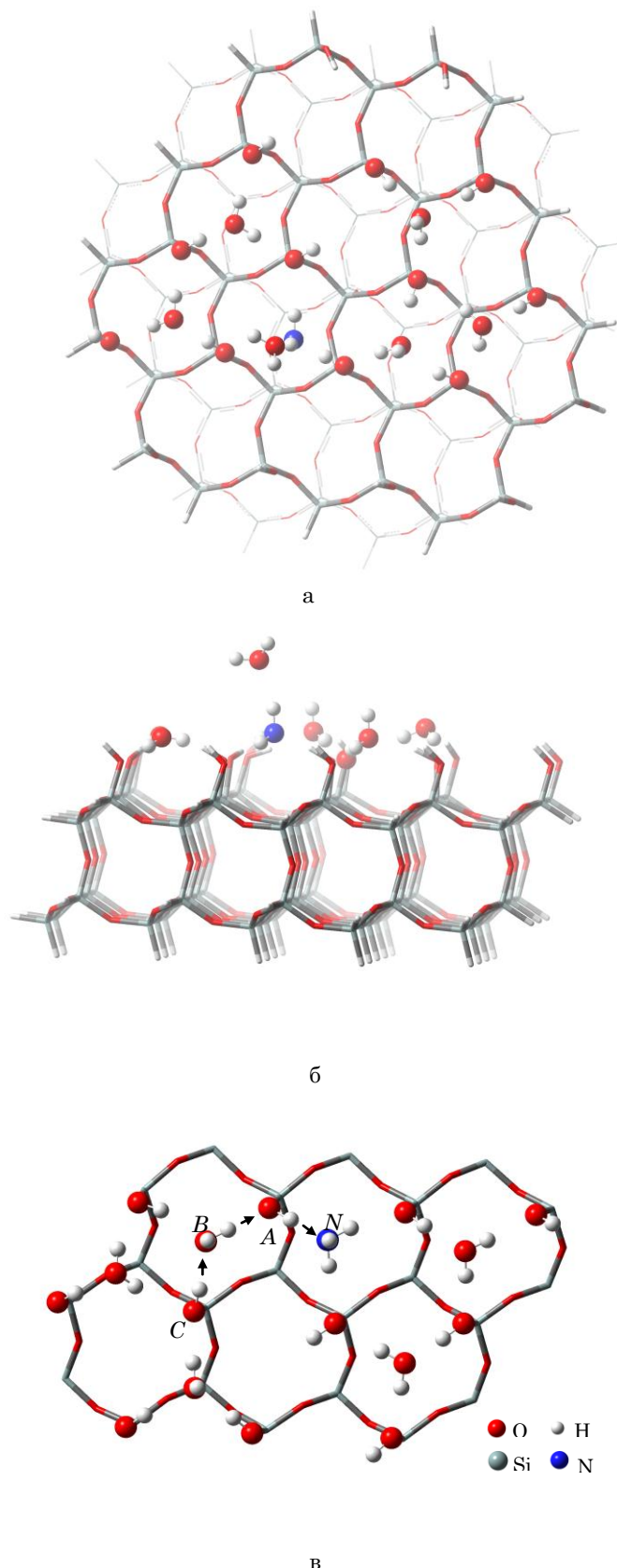


Рис. 3 – Модельний кластер з адсорбованими молекулами води та аміаку: вигляд зверху (а), вигляд збоку (б), фрагмент (молекула води над молекулою NH_3 не показана) (в)

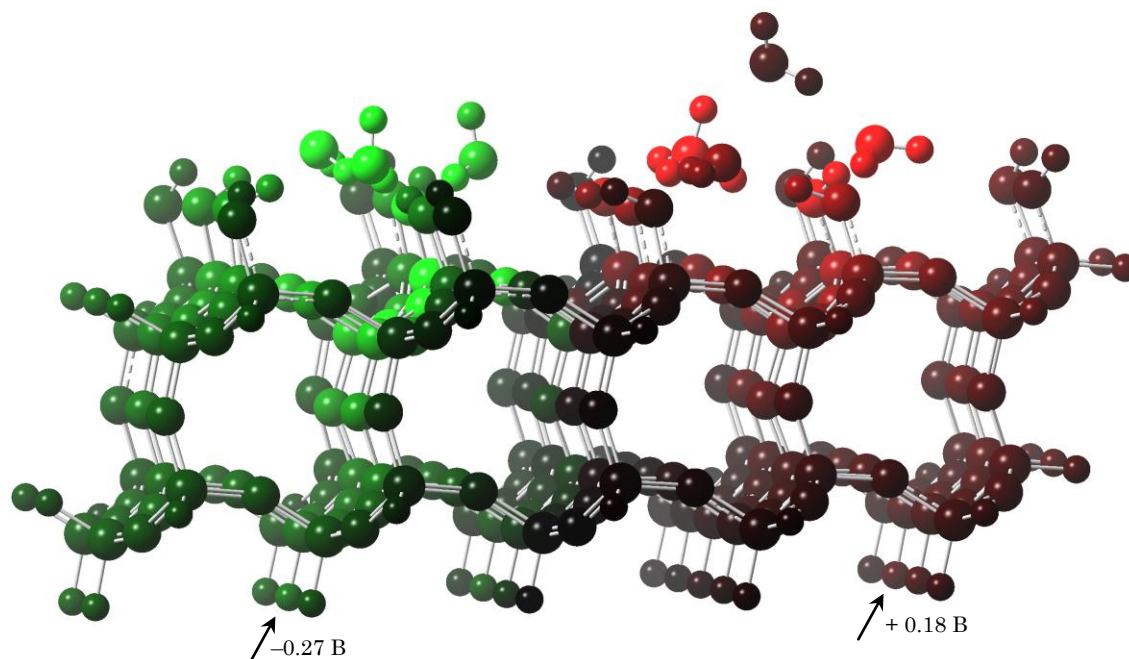


Рис. 4 – Розподіл зміни потенціалу на атомах кластера після протонування. На зелених атомах потенціал зменшується, на червоних – збільшується. Насиченість кольору показує модуль зміни потенціалу

атоми знаходяться на відстані близько 10 \AA від верхньої поверхні кластера, а відчутне зменшення потенціалу відбувається в радіусі близько 15 \AA від іонної пари. Оскільки природний оксидний шар має товщину від 12 до 30 \AA [33], можуть підніматися і розміщені в забороненій зоні кремнію енергетичні рівні основних дефектів на границі Si-SiO₂ – p_b -центрів. Максимуми енергетичного розподілу таких рівнів знаходяться приблизно на 0.25 eV нижче і вище середини забороненої зони для так званих донороподібних і акцептороподібних центрів, відповідно, [25]. В залежності від положення рівня Фермі ці центри мають різний зарядовий стан. Якщо, наприклад, донороподібний p_b -центр знаходиться на відстані 12 \AA від іонної пари, його енергетичний рівень може піднятися (на $\sim 0.25 \text{ eV}$) і зайняти положення вище рівня Фермі. Тоді p_b -центр віддасть електрон в зону провідності і зарядиться позитивно (або стане нейтральним, якщо був заряджений негативно).

6. ВИСНОВКИ

Нами запропонована модель утворення приповерхневої області з електронною провідністю при адсорбції вологого аміаку на природно окисленій поверхні кремнію. Визначальним процесом при цьому є протонування молекули NH₃.

Запропонована модель пояснює необхідність участі молекул води в протонуванні. Молекули води, по-перше, слугують «передавальною ланкою» при перенесенні протона від силанольної групи до молекули аміаку, а по-друге, екранують електричне поле між іонною парою і зменшують її енергію. Протонування аміаку стає енергетично вигідним, коли молекули води утворюють більш ніж один приповерхневий шар.

Модель також пояснює оборотність виникнення n -провідності. Для ефективного протонування одна молекула H₂O з малою енергією зв'язку (0.20 eV) обов'язково повинна знаходитися над молекулою NH₃. Її легка десорбція і обумовлює швидке спадання надлишкової провідності після вилучення із вологої атмосфери.

Модель також пояснює роль p_b -центрів і механізм їх зарядження. Після протонування утворені іонні пари своїм локальним електричним полем підвищують на $\sim 0.25 \text{ eV}$ енергетичні рівні p_b -центрів в радіусі 15 \AA . При цьому p_b -центри можуть віддавати електрон у зону провідності і заряджатися позитивно.

Таким чином, запропонована модель на даний час найбільш адекватно пояснює виникнення n -типу провідності кремнію при адсорбції вологого аміаку.

Appearance of Additional Electronic Conductivity Silicon Structures in the Atmosphere of Wet Ammonia: ab Initio Calculations

F.A. Ptashchenko

Odessa State Maritime Academy, 8, Didrikhson St., 65029 Odessa, Ukraine

The paper critically reviewed experimental data and their theoretical explanations related to the change in conductivity of the various silicon structures arising from the adsorption of ammonia molecules. We performed quantum-chemical calculations to assess the possibility of the appearance of electronic conductivity by NH₃ molecule protonation on the native Si oxide surface. Our calculations provide a full explanation of the experimental results on the subject recently obtained.

Keywords: Ab initio calculations, Adsorption, Protonation, Ammonia, Water, Silicon, Surface doping.

Возникновение дополнительной электронной проводимости кремниевых структур в атмосфере влажного аммиака: квантовохимическое моделирование

Ф.А. Птащенко

Одесская национальная морская академия, ул. Дидрихсона, 8, 65029 Одесса, Украина

В данной работе систематически поданы экспериментальные данные и критически рассмотрены их теоретические объяснения, относящиеся к изменению проводимости различных кремниевых структур при адсорбции молекул аммиака. Мы провели квантовохимические расчеты для оценки возможности возникновения электронной проводимости при протонировании молекулы NH₃ на естественной поверхности Si. Наши расчеты обеспечивают полное объяснение экспериментальных результатов по этому вопросу, полученных в последнее время.

Ключевые слова: Квантово-химические расчеты, Адсорбция, Протонирование, Аммиак, Вода, Кремний, Поверхностное легирование.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- L. Boarino, S. Borini, G. Amato, *J. Electrochem. Soc.* **156** № 12, K223 (2009).
- F. Geobaldo, P. Rivoloa, G.P. Salvador, G. Amato, L. Boarino, E. Garrone, *Sensor. Actuat. B* **100**, 205 (2004).
- M. Chiesa, G. Amato, L. Boarino, E. Garrone, F. Geobaldo, E. Giamello, *J. Electrochem. Soc.* **152** No 5, G329 (2005).
- E. Garrone, F. Geobaldo, P. Rivolo1, G.P. Salvador, L. Pallavidino, L. Boarino, G. Amato, E. Giamello, M. Chiesa, R. Gobetto, P. Ugliengo, *phys. status solidi a* **202** No 8, 1567 (2005).
- E. Garrone, F. Geobaldo, P. Rivolo, G. Amato, L. Boarino, M. Chiesa, E. Giamello, R. Gobetto, P. Ugliengo, A. Viale, *Adv. Mater* **17** No 5, 528 (2005).
- S. Borini, *J. Appl. Phys.* **102** No 9, 093709 (2007).
- A. Pavlikov, L. Osminkina, A. Vorontsov, V. Timoshenko, P. Kashkarov, *phys. status solidi c* **4** No 6, 2126 (2007).
- P. Kashkarov, L. Osminkina, E. Konstantinova, A. Vorontsov, A. Pavlikov, V. Timoshenko, *phys. status solidi a* **204** No 5, 1404 (2007).
- E. Konstantinova, A. Pavlikov, A. Vorontsov, A. Efimova, V. Timoshenko, P. Kashkarov, *phys. status solidi a* **206** No 6, 1330 (2009).
- C.S. Guo, L.B. Luo, G.D. Yuan, X.B. Yang, R.Q. Zhang, W.J. Zhang, S.T. Lee, *Angew. Chem.* **121**, 9896 (2009).
- G.D. Yuan., Y.B. Zhou, C. S. Guo, W.J. Zhang, Y.B. Tang, Y. Q. Li, Z. H. Chen, Z. B. He, X. J. Zhang, P. F. Wang, I. Bello, R.Q. Zhang, C.S. Lee, S.T. Lee, *ACS Nano* **4** No 6, 3045 (2010).
- O.O. Ptashchenko, F.O. Ptashchenko, O.V. Yemets, *Photoelectronics* No 16, 89 (2007).
- O.O. Ptashchenko, F.O. Ptashchenko, O.V. Yemets, *Photoelectronics* No 18, 28 (2009).
- F.O. Ptashchenko, *Photoelectronics* No 19, 18 (2010).
- O.O. Ptashchenko, F.O. Ptashchenko, G.V. Dovganyuk, *Photoelectronics*, № 20, 44 (2011).
- O.O. Ptashchenko, F.O. Ptashchenko, V.R. Gilmudinova, G.V. Dovganyuk, *Photoelectronics*, No 21, 121 (2012).
- X. Gao, Q. Xue, L. Hao, Q. Zheng, Q. Li, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 122110 (2007).
- F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, L. Ley, *Phys. Rev. Lett.* **85** No 16, 3472 (2000).
- V. Chakrapani, J.C. Angus, A.B. Anderson, S.D. Wolter, B.R. Stoner, G.U. Sumanasekera, *Science* **318**, 1424 (2007).
- A. Miranda-Duran, X. Cartoixa, M.C. Irisson, R. Rurali, *Nano Lett.* **2010** No 10, 3590 (2010).
- A. Miranda-Duran, X. Cartoixa, E. Canadell, R. Rurali, *Nanoscale Research Lett.* **7**, 308 (2012).
- R. Rurali, *Handbook of Porous Silicon*, 639 (Switzerland: Springer International Publishing: 2014).
- Y.M. Niquet, L. Genovese, C. Delerue, T. Deutsch, *Phys. Rev. B*, **81**, 161301(R) (2010).
- F. Ptashchenko, *J. Nano-Electron. Phys.* **7** No 3, 03027 (2015).
- H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, *Brazilian J. Phys.* **27** No 2, 314 (1997).
- M. Lannoo, *Rev. Phys. Appl.* **25**, 887 (1990).
- H.M. Branz, *Phys. Rev. B*, **39** No 8, 5107 (1989).
- D. Jiang, B.G. Sumpter, S. Dai, *Langmuir* **22** No 13, 5716 (2006).
- A.N. Chibisov, M.A. Chibisova, *Techn. Phys.* **81** No 4, 567 (2011).
- E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken, *Characterization and chemical modification of the silica surface* (Amsterdam: Elsevier: 1995).
- A.A. Granovsky, Firefly version 8.1, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- A.H. Al-Bayati, K.G. Orrman-Rossiter, J.A. van den Berg, D.G. Armour *Surf. Science* **241**, 91 (1991).