

Зміна провідності кремнієвих структур в атмосфері оксиду азоту: квантовохімічне моделювання

Ф.О. Птащенко*

Національний університет «Одеська морська академія», вул. Дідріхсона, 8, 65029 Одеса, Україна

(Одержано 03.04.2017, опубліковано online 27.07.2017)

В даній роботі систематично надані експериментальні дані і критично розглянуті теоретичні моделі зміни провідності кремнієвих структур при адсорбції молекул NO_2 . Проведені квантовохімічні розрахунки показали, що адсорбція молекул оксиду азоту на гідрогенізованій поверхні кремнію може приводити лише до ефективного руйнування димерів N_2O_4 . Оборотно зростання концентрації вільних дірок можна пояснити адсорбцією молекул NO_2 на поверхневих гідроксильних групах.

Ключові слова: Квантово-хімічні розрахунки, Адсорбція, NO_2 , Поруватий кремній, Поверхнєве легування.

DOI: 10.21272/jnep.9(4).04010

PACS numbers: 68.43.Bc, 82.65.r

1. ВСТУП

Кремнієві структури мають великі перспективи як газові сенсори. В оглядових роботах [1, 2] та [3] доповідається про створення сенсорів різних газів та з різним принципом дії на основі поруватого кремнію (PS) та кремнієвих нанодротів (SiNWs). Як зазначається в [1-3], основним механізмом чутливості таких сенсорів є зміна провідності (опору) при вміщенні в газову атмосферу, а найбільш дослідженим і суттєвим є вплив на провідність активних молекул – аміаку та оксиду азоту. Вказані гази також впливають на струм в *p-n*-переходах та транзисторах, виготовлених із монокристалічного [4] та поруватого [5, 6] кремнію. NH_3 та NO_2 поводять себе як донорні та акцепторні домішки, тобто викликають в кремнієвих структурах появу провідності *n*- та *p*-типів. Дослідження механізму взаємодії таких активних молекул з поверхнею напівпровідників також є актуальним в рамках проблеми поверхневого легування кремнієвих наноструктур, звичайне (об'ємне) легування яких при зменшенні розмірів структур стає проблематичним. Іншим критерієм вибору NO_2 у якості досліджуваного об'єкта є екологічний аспект. Існує проблема контролю вмісту NO_2 (високотоксичної речовини) у навколишньому середовищі, і, отже, актуальною є задача створення чутливих сенсорів цього газу. Наші попередні роботи [7, 8] були присвячені теоретичному поясненню на основі квантовохімічних розрахунків впливу аміаку на провідність кремнію. Дана робота присвячена з'ясуванню механізму впливу NO_2 .

2. ОГЛЯД РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ТА ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЗМІНИ ПРОВІДНОСТІ КРЕМНІЄВИХ СТРУКТУР В АТМОСФЕРІ ОКСИДУ АЗОТУ

За нашими даними, найбільш широко експериментально дослідили вплив оксиду азоту на структури із мезопоруватого кремнію (mPS) дві групи науковців. Основні результати досліджень яких викладені в роботах [9-11] та посиланнях до них. Автори дослі-

джували провідність, Фур'є-спектри інфрачервоного поглинання (FTIR), спектри ЕПР, раманівські та (MAS)-ЯМР спектри зразків mPS, уміщених в атмосфері NO_2 . Проводячи вимірювання концентрації вільних дірок при різних тисках NO_2 автори [9] за ізотермами Ленгмюра оцінили енергію адсорбції NO_2 на поверхні mPS. В роботі [10] вони також проводили квантовохімічне моделювання адсорбції молекули NO_2 на кремнієвому кластері. По інфрачервоному та ЕПР спектра mPS в атмосфері NO_2 автори [11] виявили, що провідність mPS немонотонно залежить від тиску NO_2 і дали розгорнений аналіз хімічних сполук, що утворюються на поверхні кремнію в атмосфері NO_2 . В роботах [12, 13] досліджувалася можливість створення високочутливих кондуктометричних сенсорів оксиду азоту та інших газів на основі PS з різним типом провідності, вкритого наночастинками оксидів металів (і не модифікованого PS). Авторами була запропонована оригінальна теорія, обернена теорії жорстких та м'яких кислот та основ (inverse hard and soft acids and bases (IHSAB)), яка пояснює зростання чутливості сенсорів при модифікації поверхні. Автори [14, 15] досліджували FTIR та провідність mPS з різним типом легування в атмосфері NO_2 . Важливим здобутком авторів [14] є дослідження температурної залежності чутливості mPS-сенсорів, що дозволило оцінити енергію адсорбції молекули NO_2 на поверхні кремнію. Колектив авторів розрахункових робіт [16, 17] проводили квантовохімічне моделювання адсорбції молекул NO_2 та ін. на кремнієві нанодроті та дали власне пояснення експериментальним результатам, отриманим у [9, 10].

Аналізуючи експериментальні факти, викладені в роботах [9-15], можна виділити наступні основні риси впливу атмосфери NO_2 на кремнієві структури:

1. Дослідження ІЧ спектрів поглинання показують, що концентрація вільних дірок в кремнієвих структурах, уміщених в атмосферу NO_2 зростає [10, 11].
2. Процес зростання концентрації вільних дірок при невеликих тисках NO_2 є оборотним [9-11].
3. Провідність зразків mPS *p*-типу в парах NO_2 зростає сильніше, ніж концентрація вільних дірок [9].

* fed.ptas@gmail.com

4. Кремнієві структури *n*-типу також чутливі до NO_2 . Їх провідність спадає при зростанні концентрації парів оксиду азоту [13, 14].
5. При тисках, більших ніж 0.1 Торр відбувається необоротне окислення і нітрування поверхні *mPS*, спостерігається зниження концентрації вільних дірок. Детальний перелік нітросполук кремнію, що утворюються при цьому надано в [11].
6. Дослідження спектрів ЕПР показує, що на поверхні *mPS* існують обірвані зв'язки (p_b -центри) [11]. Чим вище рівень легування *mPS*, тим менше концентрація парамагнітних p_b -центрів. При невеликих тисках NO_2 їх концентрація зменшується, а при великих – знов зростає.
7. Час наростання концентрації вільних дірок у *mPS* в атмосфері NO_2 складає близько десяти хвилин [9], час відгуку *mPS*-сенсорів в [12, 13] – менше сотні секунд. При цьому час спадання більший, ніж час наростання. Такий же невеликий час відгуку демонструють досліджувані нами сенсори на основі *p-n*-переходів (рис. 1).
8. Енергія зв'язку молекул NO_2 , розрахована із ізотерм адсорбції Ленгмюра в [9] та оцінена в із температурної залежності відгуку *mPS*-сенсорів, оцінена в [14], становить близько 0.8 еВ.
9. В атмосфері оксиду азоту на поверхні *mPS* зафіксована присутність молекул NO_2 [10], димерів N_2O_4 (десорбуються через 1 добу) [11], іонів NO_2^- [11].
10. Навіть на свіжо приготованій поверхні *mPS* існують обірвані зв'язки, окислені ділянки і силанольні групи (Si-OH) [14].
11. У повітрі поверхня *mPS* швидко окислюється, кількість поверхневих обірваних зв'язків та силанольних груп (Si-H) зменшується, а кількість силанольних – збільшується (наприклад, [14]). Чутливість сенсорів NO_2 при цьому знижується.

Пояснення зростання концентрації вільних дірок в кремнії при адсорбції молекул NO_2 змінювалося з часом та не збігалось у авторів згаданих вище робіт. На даний час також не існує загальноприйнятої мікроскопічної теорії цього ефекту. Більшість авторів схильна підтримувати гіпотезу реактивації домішок бору молекулами NO_2 , запропоновану в [9]. Молекули NO_2 взаємодіють з пасивованими атомами домішки – комплексом, який складається з підповерхневого атома В, що захопив електрон від найближчого обірваного зв'язку на поверхні *mPS*. Завдяки своїй великій електронній спорідненості молекула NO_2 захоплює електрон, що належав атому В, який, в свою чергу, захоплює електрон із валентної зони та генерує вільну дірку у об'ємі *mPS*. Хоча квантовохімічні розрахунки, проведені в [10] і [16,17], нібито підтверджують цю гіпотезу, вона не може пояснити деякі важливі експериментальні факти. Не поясненим є механізм чутливості *mPS*-сенсорів *n*-типу. Розрахунки, проведені авторами [10, 16], та наші (розглянуті нижче) показують, що енергія зв'язку молекули NO_2 з комплексом $(\text{Si}^- + \text{B})$ у всякому випадку більше 1.50 еВ, що відповідає сильній хемосорбції. Це суперечить експериментальним фактам про оборотність зростання концентрації вільних дірок в ат-

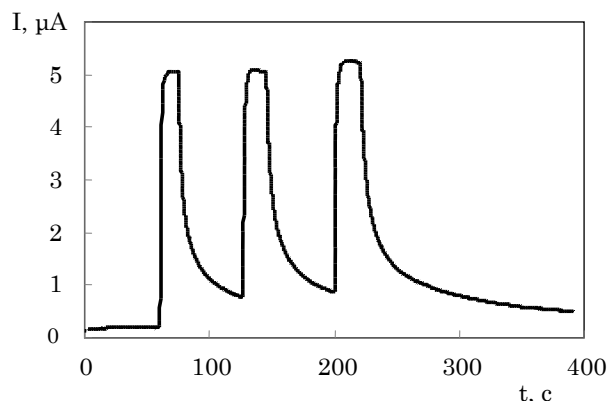


Рис. 1 – Типова кінетика зворотного струму кремнієвого *p-n*-переходу при вміщенні та вилученні з атмосфери NO_2 з концентрацією 1 ppm. Три цикли ілюструють стабільність сенсора моделювання адсорбції молекул NO_2 на поверхні кремнію та обговорення результатів

мосфері NO_2 , та не збігається зі значенням енергії зв'язку ~ 0.8 еВ, оціненому із ізотерм Ленгмюра в [9], із температурної залежності провідності в [14] та по кінетиці спадання струму в наших експериментальних дослідженнях.

Більш просте пояснення, яке було запропоноване в роботах авторів [10, 11], в подальшому було відкинуто. Воно полягало в тому, що молекула NO_2 через високу спорідненість з електроном, захоплює електрон із валентної зони і перетворюється на іон NO_2^- . Вільні дірки, що виникли при цьому, збільшують провідність та заповнюють пастки і дефекти (обірвані зв'язки, p_b -центри). Мікроскопічний механізм таких процесів практично не досліджувався, хоча цим поясненням користуються, наприклад, автори експериментальних робіт, присвячених дослідженню *mPS*-сенсорів на основі кремнію *n*-типу [15]. Квантовохімічне моделювання проводилося лише для випадку адсорбції молекули NO_2 на поверхневого обірваного зв'язку атома Si [16, 17]. Автори показали, що при цьому не утворюється акцепторного стану (не виникає вільна дірка). Отже, наведене пояснення залишилось на рівні неперевіреної гіпотези. Теорія жорстких та м'яких кислот та основ IHSAB, запропонована авторами [12, 13], скоріше пояснює принципи модифікації поверхні PS наночастинками оксидів металів, ніж механізм впливу кислотних молекул NO_2 на провідність кремнію.

3. МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЇ МОЛЕКУЛ NO_2 НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Як видно із наведеного огляду, існує необхідність пояснення мікроскопічного механізму зростання концентрації вільних дірок в кремнієвих структурах під впливом NO_2 , яке б узгоджувалось з усіма експериментальними результатами, згаданими вище. Основною метою моделювання було виявлення в кремнієвих структурах мільких акцепторних станів, що виникають при адсорбції NO_2 . Такі стани не повинні бути пов'язаними з домішковими атомами бору, оскільки вільні дірки також виникають в атмосфері NO_2 і в кремнієвих структурах *n*-типу. Молекула NO_2 в таких

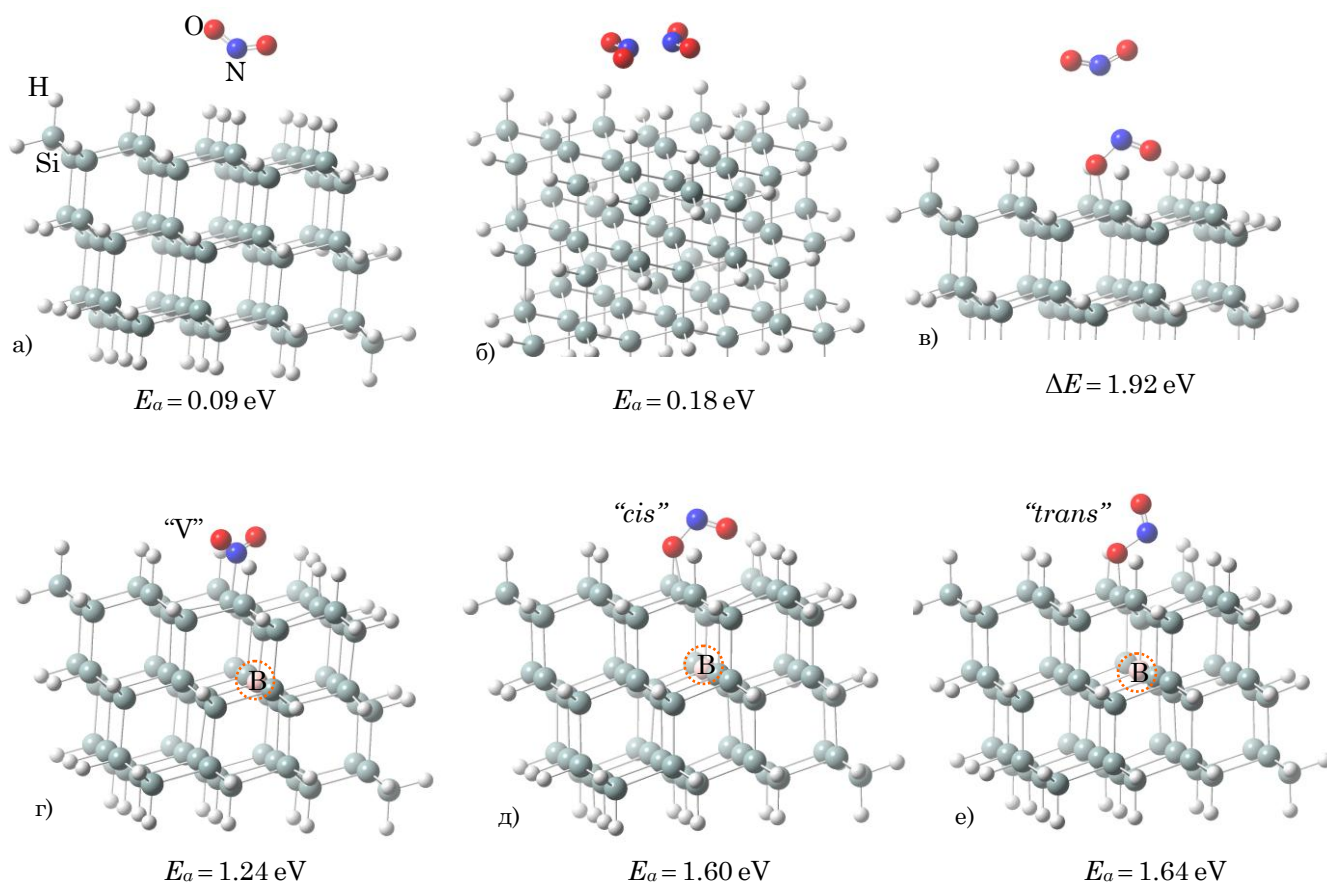


Рис. 2 – Фрагменти модельних кластерів з адсорбованими молекулами і димерами NO₂. а) – кластер Si₆₈H₅₆ + NO₂, б) – Si₆₈H₅₆ + димер N₂O₄, в) – кластер Si₆₈H₅₅ з обірваним поверхневим зв'язком, (Si-) + димер N₂O₄, який руйнується, г) – кластер Si₆₇BH₅₅ з обірваним поверхневим зв'язком і підповерхневим атомом бору, (Si-) + B, та молекулою NO₂ в конфігурації "V", д) – (Si-) + B + cis-NO₂, е) – (Si-) + B + trans-NO₂

станах повинна бути фізично адсорбованою (енергія зв'язку повинна бути менше 1 eV). Це узгоджувалося б з невеликим часом спадання концентрації вільних дірок при вилученні з атмосфери NO₂ та оціненою експериментально в [9, 14] енергією адсорбції. При моделюванні треба було пояснити вплив окислення поверхні та наявності поверхневих OH-груп, і *p*-центрів, які були зафіксовані експериментально. Не освітлений в літературі механізм руйнування димерів N₂O₄ на поверхні кремнію також потребував пояснення. В наших квантовохімічних розрахунках ми провели моделювання процесу адсорбції молекул NO₂ і димерів N₂O₄ на повністю гідрованій (пасивованій атомами H) поверхні кремнію та на гідрованій поверхні з обірваним зв'язком атома Si. Для порівняння розрахункових результатів ми також змоделювали адсорбцію NO₂ на структури з підповерхневими атомами легуючої домішки бору, які розглядалися в роботах [10, 16, 17]. Для спрощеного моделювання впливу поверхневих OH-груп ми провели розрахунки взаємодії молекули NO₂ з одною та двома молекулами води в різних положеннях.

Квантовохімічні розрахунки проводились програмно в середовищі Firefly (версія 8.0.1) [18] в кластерному наближенні методом функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP.

Для атомів на верхній поверхні модельного кластера Si₆₈H₅₆ (рис. 2) і адсорбованих молекул був вибраний базис 6-311++g(d, p) з дифузними функціями, врахування яких важливе при моделюванні Ван-дер-Ваальсових та водневих зв'язків, що утворюються при фізичній адсорбції. Для економії машинного часу інші атоми були змодельовані в менш широкому базисі 6-31g (d, p), що не вплинуло на результати моделювання. Деталі процедури розрахунків докладно описані в нашій попередній роботі [7]. Вибраний нами базисний набір та розрахунковий метод показали дуже добру відтворюваність геометричних та енергетичних параметрів. Наприклад, середнє значення міжатомних відстаней в розрахунковому кластері кремнію склало 0.237 нм і практично збіглося з відомим експериментальним значенням 0.235 нм. Енергії адсорбції молекул H₂O та NH₃ на SiO₂, розраховані в такому ж базисі у наших попередніх роботах [7, 8] також практично співпали з експериментально отриманими значеннями.

На рис. 2 показані структури, що розглядалися при моделюванні: молекула NO₂ (рис. 2 а) та димер N₂O₄ (рис. 2б) на повністю гідрованій поверхні; димер N₂O₄ (рис. 2в) на гідрованій поверхні з обірваним зв'язком атома кремнію (Si-); молекула NO₂ (рис. 2г, д, е) на поверхні з (Si-) та підповерхневим

атомом В. Структури на рис. 2г, д, е відрізняються орієнтацією молекули NO_2 : д – орієнтація “V”, змодельована в [16, 17]; д – *cis*-нітрит кремнію; е – *trans*-нітрит, змодельований в [10]. Енергія зв'язку молекули і димера NO_2 з повністю гідрованою поверхнею кремнієвого кластера виявилася дуже малою – 0.09 та 0.18 eV, відповідно. Отже, молекули NO_2 , адсорбовані в таких станах, не можуть відповідати за генерацію вільних дірок, оскільки їх енергія зв'язку набагато менша оціночного значення 0.8 eV. Розрахована енергія зв'язку молекули NO_2 , адсорбованої на $(\text{Si}-)$ поблизу атома В (рис. 2е, *trans*-нітрит) склала 1.64 eV, що практично співпало зі значенням 1.7 eV, отриманим в [10]. Енергія адсорбції *cis*-нітриту (рис. 2д) виявилась дещо меншою, 1.60 eV. Це пояснює експериментальні результати дослідження ГЧ спектрів [11], де було встановлено, що концентрація *cis*-нітритів значно менша, ніж *trans*-нітритів. Енергія адсорбції молекули NO_2 , у положенні “V” (рис. 2г), змодельованому в [16,17] виявилася ще меншою – 1.24 eV. Це означає, що така конфігурація адсорбованої молекули NO_2 практично не реалізується. Розрахована енергія адсорбції NO_2 на $(\text{Si}-)$ за відсутності домішкового атома В (на рисунку не показано) дорівнювала 2.26, 2.56 та 2.62 eV у станах, показаних, подібних зображенням на рис. 2г, д, е, відповідно. Таким чином, енергія зв'язку молекул NO_2 , адсорбованих на поверхневих обірваних зв'язках атомів кремнію (при наявності чи відсутності підповерхневих атомів В) набагато більша, ніж оціночне значення 0.8 eV. Отже, адсорбція молекул NO_2 на поверхневих обірваних зв'язках не може пояснювати оборотний процес зміни концентрації вільних дірок. Нагадаємо, що необоротне зменшення концентрації вільних дірок при утворенні нітритів та інших нітросполук кремнію було зафіксоване в [11].

Наші розрахунки також дозволили запропонувати один із можливих механізмів руйнування димерів на поверхні кремнію. Моделювання показало, що процес розриву димерів з утворенням нітритів є енергетично вигідним поблизу обірваного зв'язку поверхневого атома кремнію. Величина енергії зв'язку молекул NO_2 в димері N_2O_4 , отримана в наших розрахунках 0.588 eV практично збігається з відомим експериментальним значенням 0.595 eV, наприклад, [19]. Ця енергія значно менша, ніж енергія адсорбції молекули NO_2 на поверхневих обірваних зв'язках, тому розрив димерів на таких станах є дуже ефективним. При розриві димера і утворенні *cis*-нітриту кремнію (рис. 2в) вивільняється енергія $\Delta E = 1.92$ eV.

Нами також проводилися розрахунки електронної структури розглянутих вище модельних об'єктів, рис. 3. Хоча кластерне наближення призводить до появи квантових ефектів, які проявляються у вигляді значного збільшення розрахованої ширини забороненої зони, нам вдалося обійти ці ускладнення. Забороненій зоні відповідає енергетична щільність між найвищим заповненим (НОМО) і найнижчим незаповненим (LUMO) рівнями. На рис. 3 НОМО і LUMO позначені червоними і синіми смужками відповідно, а стеля валентної зони і дно зони провідності об'ємного кремнію – червоними та синіми пунктирними лініями. Для модельного кластера $\text{Si}_{168}\text{H}_{56}$ ширина забороненої зони склала 4.26 eV, що значно

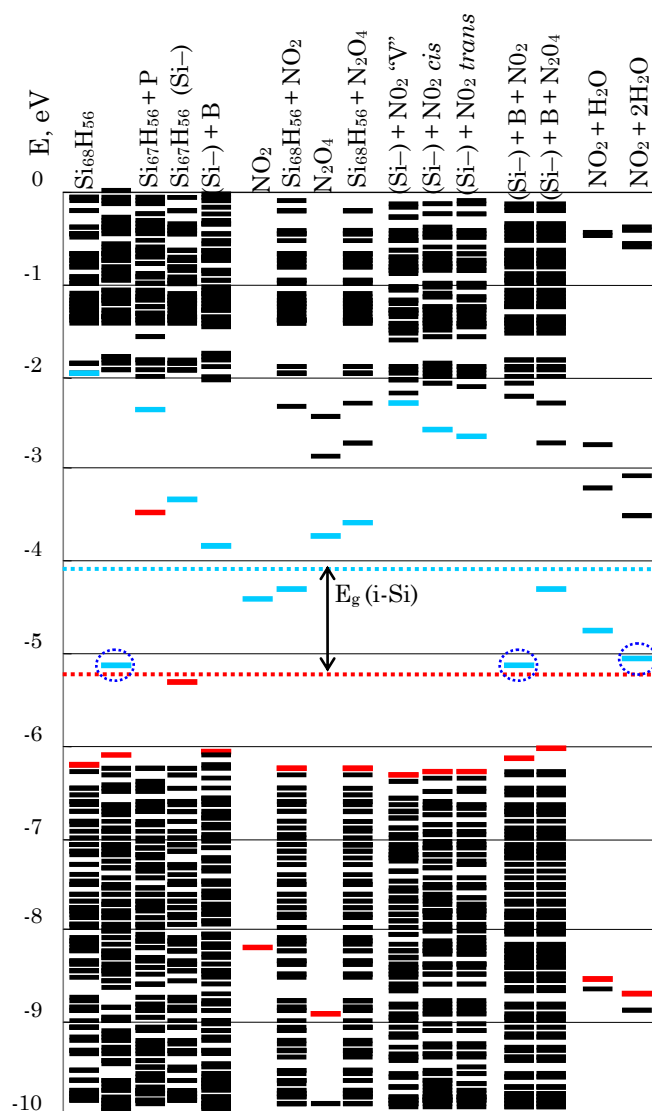


Рис. 3 – Енергетична структура змодельованих кластерів, молекул та їх груп. Рівні НОМО і LUMO позначені червоними і синіми смужками, відповідно, а стеля валентної зони і дно зони провідності об'ємного кремнію – червоними та синіми пунктирними лініями. Мілкі акцепторні рівні обведені синіми пунктирними овалами

більше, ніж для об'ємного Si. Але по положенню НОМО і LUMO у модельних кластерів з класичними донорним і акцепторним атомами P і B ми змогли визначити, область локалізації інших можливих донорних і акцепторних станів. Для наших розрахунків особливо важливо, що рівень НОМО кластера з домішковим атомом В (обведений на рис. 3 пунктирним овалом) практично збігся зі стелею валентної зони об'ємного кремнію, тобто зайняв своє реальне енергетичне положення. Із рис. 3 видно, що сама молекула NO_2 не створює акцепторного стану, а димер N_2O_4 має рівень LUMO ще вище. Адсорбція на обірваних зв'язках атомів кремнію $(\text{Si}-)$ призводить до захоплення неспареного електрона $(\text{Si}-)$ молекулою NO_2 . При цьому енергія незаповненого стану LUMO, локалізованого на негативно зарядженій молекулі NO_2 , дуже значно підвищується. Зауважимо, що LUMO займає найнижче положення при

утворенні поверхневого *trans*-нітриту (у порівнянні з *cis*- та "V" ізомерами). Проведене нами моделювання підтвердило результати розрахунків [34-35]: при адсорбції молекули NO₂ на обірваний зв'язок атома кремнію в присутності підповерхневого атома бору ((Si-) + B + NO₂) вивільняється акцепторний рівень. Але, як було показано вище, такий процес не може пояснити оборотне зростання концентрації вільних дірок в атмосфері NO₂. Адсорбція на повністю гідровану поверхню дещо (на ~ 0.14 eV) піднімає рівні LUMO молекули NO₂ та її димера. Це можна пояснити тим, що атоми водню на гідрованій поверхні кремнію заряджені негативно – отже енергія електронів (і енергетичні рівні) адсорбованої поблизу атома Н молекули NO₂ повинні підвищуватися. Обернена аналогія дозволила нам зробити припущення, що енергетичні рівні молекули оксиду азоту, адсорбованої на поверхневих ОН-групах повинні опускатися, оскільки атоми водню на них заряджені позитивно. Це підтвердили попередні оціночні розрахунки, де поверхневі гідроксильні групи були змодельовані молекулами води, рис. 4. При приєднанні до молекули NO₂ однієї молекули H₂O її рівень LUMO, що розміщувався вище середини забороненої зони (- 4.42 eV) опускається на 0.28 eV до - 4.70 eV (рис. 3), тобто стає глибоким акцептором. Після приєднання двох молекул води LUMO опускається на 0.58 eV практично до стелі валентної зони (до значення - 5.00 eV), тобто стає мілким акцептором. Розрахована енергія зв'язку молекул NO₂ з H₂O є невеликою (~ 0.07 eV) і не узгоджується з експериментальним оціночним значенням - 0.8 eV. Але наші попередні розрахунки показали, що енергія зв'язку негативно зарядженої молекули NO₂ на гідроксильованій поверхні окисленого кремнію може бути значно більшою (близько 0.9 eV). Систематичне моделювання процесів адсорбції NO₂ на різних модифікаціях поверхні кремнію, вкритого ОН-групами та взаємодія з віддаленими р_z-центрами буде темою наших подальших робіт.

4. ВИСНОВКИ

Проведені квантовохімічні розрахунки електронної структури гідрованого кластера кремнію з адсорбованими молекулами і димерами NO₂ підтвердили, що виникнення акцепторних рівнів в таких структурах відбувається лише при реактивації підповерхневих атомів домішки В, пасивованих поверхневими

обірваними зв'язками. Але розрахунки

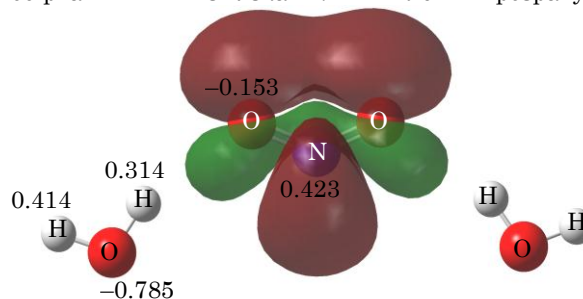


Рис. 4 – Молекула NO₂ з двома приєднаними молекулами H₂O. На рисунку також показана молекулярна орбіталь LUMO молекули NO₂ та заряди атомів, розраховані по розподілу потенціалу

енергії адсорбції показали, що цей процес не може пояснювати оборотне зростання концентрації вільних дірок в атмосфері NO₂ і в зразках *n*-типу. При цьому поверхневі обірвані зв'язки можуть спричинювати ефективно руйнування димерів. Наші розрахунки пояснили переважання утворених *trans*-нітритів кремнію над *cis*-нітритами, експериментально зафіксоване в [11] при великих тисках NO₂. Конфігурація з *trans*-ізомерами є енергетично вигіднішою, оскільки в ній менше кулонівське відштовхування негативно зарядженого атома О молекули NO₂ від сусідніх негативно заряджених атомів Н. При адсорбції молекул і димерів оксиду азоту на повністю гідровану поверхню кремнію незначно підвищуються енергетичні рівні LUMO, що пояснюється взаємодією з негативно зарядженими поверхневими атомами водню.

Появу вільних дірок в кремнії в атмосфері оксиду азоту можна пояснити виникненням мілких акцепторних станів при адсорбції молекул NO₂ на поверхневі гідроксильних групах. Це відбувається завдяки пониженню рівнів LUMO молекул NO₂ в електричному полі позитивно заряджених атомів водню ОН-груп. Адсорбовані на гідроксильних групах молекули оксиду азоту можуть захоплювати електрон із валентної зони кремнію або від підповерхневих дефектів та заряджуватися негативно. Оцінена із попередніх розрахунків енергія зв'язку негативно зарядженої молекули NO₂ узгоджується зі значенням, отриманим експериментально.

Conductivity Change of Silicon Structures in the Atmosphere of Nitric Oxide: Ab initio Calculations

F.A. Ptashchenko

State University "Odessa Maritime Academy", 8, Didrikhson Str., 65029 Odessa, Ukraine

The paper critically reviews experimental data and their theoretical explanations related to the change in conductivity of the silicon structures arising from the adsorption of NO₂ molecules. Our quantum-chemical calculations shows that the adsorption of molecules of nitric oxide on hydrogenated silicon surface can lead only to the effective destruction of the dimer N₂O₄. Reversible increase in the concentration of free holes can be explained by adsorption of NO₂ molecules on the surface hydroxyl groups.

Keywords: Ab initio calculations, Adsorption, NO₂, Porous silicon, Surface doping.

Изменение проводимости кремниевых структур в атмосфере оксида азота: квантовохимическое моделирование

Ф.А. Птащенко

Национальный университет «Одесская морская академия», ул. Дидрихсона, 8, 65029 Одесса, Украина

В данной работе систематически предоставлены экспериментальные данные и критически рассмотрены теоретические модели изменения проводимости кремниевых структур при адсорбции молекул NO_2 . Проведенные квантовохимические расчеты показали, что адсорбция молекул оксида азота на гидрированной поверхности кремния может приводить только к эффективному разрушению димеров N_2O_4 . Обратимое повышение концентрации свободных дырок можно объяснить адсорбцией молекул NO_2 на поверхностных гидроксильных группах.

Ключевые слова: Квантово-химические расчеты, Адсорбция, NO_2 , Пористый кремний, Поверхностное легирование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Ozdemir, J.L. Gole, *Curr. Opin. Solid State and Mater. Sci.* **11**, 92 (2007).
2. G. Barillaro, in: Handbook of Porous Silicon, edited by L. Canham (Springer International Publishing, Switzerland, 2014), pp. 845–856.
3. A. Cao, E.J.R. Sudhölter, L.C.P.M. de Smet, *Sensors* **14**, 245 (2014).
4. F.O. Ptashchenko, *Photoelectronics* **19**, 18 (2010).
5. G. Barillaro, G.M. Lazzarini, L.M. Strambini, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 162105 (2010).
6. M. Sainato, L.M. Strambini, S. Rella, E. Mazzotta, G. Barillaro, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 7136 (2015).
7. F. Ptashchenko, *J. Nano-Electron. Phys.* **7** No 3, 03027 (2015).
8. F. Ptashchenko, *J. Nano-Electron. Phys.* **8** No 2, 02049 (2016).
9. F. Geobaldo, P. Rivoloa, S. Borini, L. Boarino, G. Amato, M. Chiesa, E. Garrone, *J. Phys. Chem. B* **108**, 18306 (2004).
10. E. Garrone, F. Geobaldo, P. Rivolo, G. Amato, L. Boarino, M. Chiesa, E. Giamello, R. Gobetto, P. Ugliengo, A. Viale, *Adv. Mater.* **17**, 528 (2005).
11. C.S. Sharov, E.A. Konstantinova, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, *J. Phys. Chem. B* **109**, 4684 (2005).
12. W. Laminack, N. Pouse, J.L. Gole, *ECS J. Sol. State Sci. Tech.* **1**, Q25 (2012).
13. C. Baker, W. Laminack, J.L. Gole, *ECS Trans.* **61**, 1, (2014).
14. M. Li, M. Hu, W. Yan, S. Ma, P. Zeng, Y. Qin, *Electrochimica Acta* **113**, 354 (2013).
15. D. Wang, J. Liang, C. Li, W. Yan, M. Hu, *Chin. Phys. B* **25** No 2, 028102 (2016).
16. A. Miranda-Duran, X. Cartoixa, M.C. Irisson, R. Rurali, *Nano Lett.* **10**, 3590 (2010).
17. R. Rurali, in: Handbook of Porous Silicon, edited by L. Canham (Springer International Publishing, Switzerland, 2014), pp. 639–646.
18. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, 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).
19. J. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*; Springer: Berlin, 1977.