**Литература**

1. *Лиханский В.В., Напартович А.П.* // УФН. 1990. **160**. С. 101.
2. *Kandidov V.P., Mitrofanov O.A.* // Laser Physics. 1993. **3**. P. 831.
3. *Kourtchatov S.Yu., Likhanskii V.V.* et al. // Phys. Rev. 1995. **A52**. P. 4089.
4. *Kozlov S.N., Likhanskii V.V.* // Laser Physics. 1993. **3**. P. 1067.
5. *Merbach D., Hess O., Herzel H., Scholl E.* // Phys. Rev. 1995. **E52**. P. 1571.
6. *Глова А.Ф., Курчатов С.Ю.* и др. // Квант. электроника. 1996. **23**. С. 515.
7. *Кандидов В.П., Кондратьев А.В.* // Квант. электроника. 1997. **24**. С. 240.
8. *Качурин О.Р., Лебедев Ф.В., Напартович А.П.* // Там же. 1988. **15**. С. 1808.

Поступила в редакцию
14.09.98

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 541.183.03; 621.315.592

# ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ НА МЕДЛЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

**Н. Л. Левшин, С. Г. Юдин**[*)]

(*кафедра общей физики и молекулярной электроники*)

**Изучено влияние полярных пленок Ленгмюра–Блоджетт на перезарядку медленных состояний поверхности кремния в вакууме и атмосфере паров воды. Показано, что нанесение пленки сополимера уменьшает гетерогенность поверхности кремния. Проведен анализ формы кинетических зависимостей перезарядки медленных состояний. Полученные результаты интерпретируются с позиции электронно-колебательной модели медленной релаксации заряда на поверхности полупроводника.**

## Введение

Полярные органические пленки представляют собой перспективный материал для создания структур, применяемых в молекулярной электронике [1]. В качестве подложки таких пленок часто используют монокристаллы кремния. Взаимодействие кремния и пленки Ленгмюра–Блоджетт до настоящего времени не исследовано. Дипольные моменты пленки могут оказывать влияние на заряд медленных состояний (МС) кремния — адсорбционных комплексов, находящихся вблизи границы раздела ($Si–SiO_2$) [2]. Пленки Ленгмюра–Блоджетт обладают значительной адсорбционной способностью [3]. Исследование проницаемости пленки сополимера для молекул адсорбата проведено в настоящей работе путем регистрации изменения параметров МС кремния, которые весьма чувствительны к адсорбционным воздействиям [2].

## 1. Методика измерений

В качестве подложек использовались поверхности (111) высокоомных монокристаллов ($\rho \approx$ $\approx 2500$ Ом·см) кремния $p$-типа размерами $2{,}00 \times$ $\times\, 0{,}70 \times 0{,}05$ см, обработанные в травителе на основе HF. На одну сторону подложки была нанесена органическая пленка по методу Ленгмюра–Шефера [4]. Пленка состояла из сополимера VDF/TrFE, который представляет собой цепочку $(–CH_2–CF_2–)_n(–CF_2–CHF–)_m$, содержащую соответственно $n$ и $m$ мономеров. Толщина пленки VDF/TrFE составляла 20 монослоев, что соответствует $\sim 100$ Å.

Перед измерениями образцы прогревались в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па при температуре $\sim 400$ К. Во время опыта температура образцов поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0{,}1$ К. Для изучения кинетических зависимостей перезарядки МС в вакууме или в атмосфере паров воды (относительное давление $P/P_s = 0{,}014$) при приложении поперечного электрического поля использовалась методика эффекта поля [2]. Полученные кинетические зависимости релаксации избыточного заряда МС на грани образца, не покрытой пленкой сополимера, аналогичны приведенным в работе [5].

## 2. Результаты и обсуждение

Нанесение пленки сополимера приводило к значительному сдвигу величины поверхностного потенциала в область обогащения. Дипольный момент сополимера VDF/TrFE направлен перпендикулярно плоскости пленки и связан с расположением групп $CF_2$ и $CH_2$ (CHF) в верхней или нижней части пленки. В используемых пленках связи C–H (соответствующие положительному заряду диполя) направлены в сторону границы раздела пленка–подложка [4]. Поэтому сдвиг поверхностного потенциала кремния $p$-типа в область обогащения обусловлен полями, создаваемыми пленкой сополимера. Таким образом, регистрируя знак заряжения поверхности полупроводника по методике эффекта поля, можно определять ориентацию диполей в полярной пленке.

На рис. 1, *а* представлены кривые кинетической зависимости медленной релаксации избыточного за-

*) Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН.

ряда МС поверхности кремния, покрытой пленкой сополимера, в вакууме и в атмосфере паров воды при различных температурах измерения $T$. Концентрация адсорбированных молекул при $T = 380$ К составляла $N_a \approx 8 \cdot 10^{16}$ мол.$\cdot$см$^{-2}$ [3]. Как и на свободной от пленки поверхности кремния, адсорбция молекул $H_2O$ приводила к значительному ускорению процесса перезарядки МС. Релаксацию заряда МС обычно описывают соотношением Коца [2]

$$\Delta Q_{ss}(t) = \Delta Q_{ss}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right)^a, \qquad (1)$$

где $\Delta Q_{ss}$ и $\Delta Q_{ss}(0)$ — избыточный заряд МС в моменты времени $t$ и $t = 0$, $\tau_s$ — эффективное время медленной релаксации, $a$ — коэффициент, обычно принимающий значения от 0,3 до 0,6.

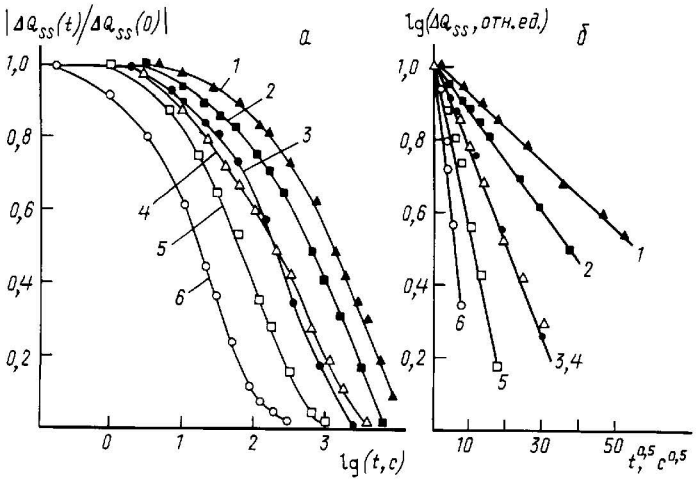


*Рис. 1. а* — Кинетические зависимости стекания избыточного заряда МС на поверхности кремния, покрытой пленкой сополимера, после выключения поперечного электрического поля в вакууме (*1–3*) и в атмосфере паров воды ($P/P_s = 0{,}014$) (*4–6*) при различных температурах измерения: $T = 347$ (*1*), 370 (*2*), 401 (*3*), 344 (*4*), 368 (*5*) и 380 К (*6*). *б* — То же в координатах Коца

На реальной*) поверхности кремния перезарядка МС под действием электрического поля достаточно хорошо аппроксимировалась соотношением (1) при $a = 0{,}3$ в вакууме и $a = 0{,}6$ в атмосфере паров воды. Кривые кинетической зависимости медленной релаксации на поверхности кремния с пленкой сополимера в обоих случаях спрямлялись в координатах Коца с $a = 0{,}5$ (рис. 1, *б*).

Температурная зависимость времени перезарядки МС характеризуется энергией активации процесса медленной релаксации, определяемой из соотношения [2]

$$\tau_{1/2} = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \qquad (2)$$

где $\tau_{1/2}$ — время стекания половины накопленного на МС избыточного заряда. Значения величины $\Delta E$, полученные из линейных зависимостей $\ln \tau_{1/2}(10^3/T)$ (рис. 2), в случае реальной поверхности кремния составляли $\Delta E_1 = 0{,}56 \pm 0{,}05$ эВ в вакууме и $\Delta E_3 = 0{,}78 \pm 0{,}05$ эВ в атмосфере паров воды. На поверхности образца, покрытой пленкой сополимера, было получено $\Delta E_2 = 0{,}48 \pm 0{,}05$ эВ в вакууме и $\Delta E_4 = 0{,}78 \pm 0{,}05$ эВ в атмосфере паров воды.

*) Реальной поверхностью кремния будем называть поверхность, подвергнутую стандартной механической обработке с последующим травлением.

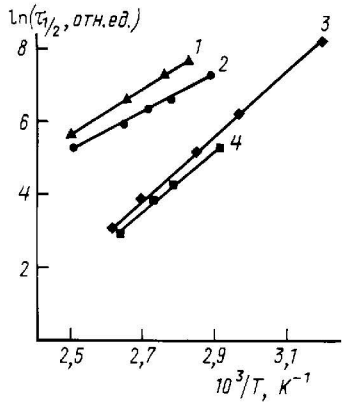


*Рис. 2.* Зависимость времени $\tau_{1/2}$ от температуры для реальной поверхности кремния (*1, 3*) и поверхности, покрытой пленкой сополимера (*2, 4*), в вакууме (*1, 2*) и в атмосфере паров воды ($P/P_s = 0{,}014$) (*3, 4*)

Остановимся на анализе формы кривых кинетической зависимости медленной релаксации. В работе [6] было показано, что на неоднородной поверхности полупроводника характер медленной релаксации определяется распределением (по высоте или толщине) потенциальных барьеров, отделяющих МС от объема полупроводника. Нами был проведен анализ формы экспериментальных кинетических зависимостей медленной релаксации на реальных поверхностях германия и кремния [5, 7]. Так же как и для реальных поверхностей Ge и Si, для поверхности кремния, покрытой пленкой сополимера, форма релаксационных кривых, полученных при различных температурах измерения, была одинаковой в координатах $\Delta Q_{ss}, kT \lg t$ (рис. 3). Это означает, что основной причиной неэкспоненциальности кинетических кривых медленной релаксации является распределение потенциальных барьеров по высоте.

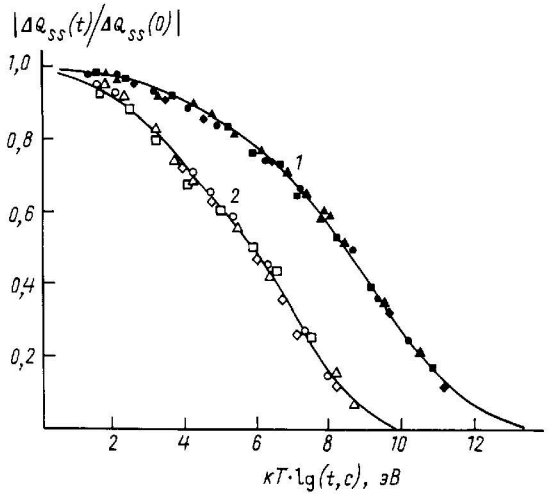


*Рис. 3.* Кинетические зависимости медленной релаксации на поверхности кремния с пленкой сополимера в вакууме (*1*) и в атмосфере паров воды ($P/P_s = 0{,}014$) (*2*) при различных температурах. Сплошная кривая — теоретическая зависимость для гауссовского распределения с параметром $\beta = 2$ (*1*) и $\sqrt{2}$ (*2*)

Было проведено сопоставление экспериментальных кинетических кривых с теоретическими, соответствующими гауссовскому распределению потенциальных барьеров по высоте:

$$g(U) = \frac{1}{\beta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\Delta U)^2}{2\beta^2}\right], \qquad (3)$$

где $U$ — высота барьера в единицах $kT$, $\Delta U$ — отклонение величины от среднего значения, $\beta^2$ — дисперсия $U$. В случае адсорбции молекул воды на реальных поверхностях Ge и Si экспериментальные и теоретические кривые были наиболее близки для гауссовского распределения с $\beta = 1/\sqrt{2}$. Для образцов, покрытых пленкой сополимера, медленная релаксация описывалась более широким гауссовским распределением с $\beta = \sqrt{2}$ в атмосфере паров $H_2O$ и $\beta = 2$ в вакууме (см. рис. 3).

Рассмотрим более подробно влияние пленки сополимера на перезарядку МС на поверхности кремния. Следует отметить, что общие закономерности этого процесса после нанесения пленки не меняются. Электрические поля, создаваемые диполями пленки сополимера ($E \approx 10^4$ В/см), приводят лишь к сдвигу исходного поверхностного потенциала в область обогащения. Вместе с тем присутствие пленки существенно уменьшает гетерогенность реальной поверхности кремния в вакууме. Об этом говорит резкое увеличение параметра $a$ в уравнении (1): от $a = 0{,}3$ для поверхности без пленки до $a = 0{,}5$ для поверхности с пленкой. Одновременно происходит уменьшение (примерно на порядок) протяженности кинетических зависимостей по оси времени и некоторое ускорение перезарядки МС (см. рис. 2, зависимости *1, 2*). Таким образом, нанесение пленки на поверхность полупроводника, так же как и адсорбция молекул $H_2O$ [5], уменьшает гетерогенность поверхности.

Согласно электронно-колебательной модели медленной релаксации, малая величина сечений захвата носителей заряда на МС (большие характеристические времена перезарядки) объясняется затрудненностью диссипации энергии, выделяющейся при захвате [2]. Процесс захвата носителя заряда на МС значительно ускоряется при появлении канала диссипации избыточной энергии в виде слабосорбированных на поверхности полупроводника молекул, обладающих высокочастотными колебательными модами (связи типа O–H, C–H). Ускорение перезарядки МС должно сопровождаться ростом энергии активации процесса перезарядки МС [2]:

$$\Delta E = (E_c - F)_s + \hbar\omega, \qquad (4)$$

где $(E_c - F)_s$ — разность энергий между дном зоны проводимости и уровнем Ферми на поверхности, $\hbar\omega$ — энергия наиболее высокочастотных колебательных мод адсорбированных молекул.

Ускорение процесса медленной релаксации может быть связано либо с увеличением концентрации МС, либо с возрастанием сечений захвата на уже имеющиеся состояния. В нашем случае возможны оба процесса. Возникновение механических напряжений на поверхности монокристалла кремния при нанесении пленки сополимера, а также действие электрических полей диполей пленки могут способствовать созданию новых МС. С другой стороны, энергия, выделяющаяся при захвате носителей заряда на МС, может частично передаваться в пленку сополимера. На реальной поверхности кремния присутствует небольшое количество слабосорбированных молекул $H_2O$. Поэтому в энергию активации процесса медленной релаксации вносит небольшой вклад второй член в правой части уравнения (4). Пленка сополимера, по-видимому, препятствует образованию гроздей молекул $H_2O$. Энергия колебательных мод связи C–H ($\hbar\omega_{CH} \approx 0{,}37$–$0{,}38$ эВ) в пленке сополимера меньше энергии связи O–H ($\hbar\omega_{OH} \approx 0{,}41$–$0{,}45$ эВ) в молекуле $H_2O$. Поэтому энергия активации $\Delta E$ на поверхности кремния, покрытой пленкой сополимера, немного ниже.

Адсорбция молекул $H_2O$ на поверхности кремния, покрытой пленкой сополимера, приводила к значительному ускорению перезарядки МС и росту энергии активации. Интересно отметить, что температурные зависимости $\tau_{1/2}$ для образцов с реальной поверхностью и поверхностью, покрытой органической пленкой, практически совпадали. В работе [3] нами была предложена модель, согласно которой при адсорбции молекул воды происходит разрыв ван-дер-ваальсовых связей между цепочками сополимера и увеличение кристаллографических расстояний в пленке по двум направлениям. Такой процесс может привести к образованию гроздей слабосорбированных молекул вблизи МС, и изменение параметров процесса медленной релаксации $\tau_{1/2}$ и $\Delta E$ будет происходить в соответствии с электронно-колебательной моделью. Вместе с тем кинетические зависимости медленной релаксации на образцах с пленкой были существенно более растянуты по оси времени ($\beta = \sqrt{2}$), чем в образцах с реальной поверхностью кремния ($\beta = 1/\sqrt{2}$). Присутствие пленки сополимера частично сохраняет неоднородность поверхности по поверхностному потенциалу (об этом же говорит и меньшее значение параметра $a$ в уравнении (1)). Поэтому на поверхности кремния, покрытой пленкой сополимера, распределение потенциальных барьеров по высоте определяется как неоднородностью поверхностного потенциала (первый член в правой части уравнения (4)), так и неоднородностью распределения по частотам колебательных мод молекул, адсорбированных на неоднородной поверхности (второй член в уравнении (4)).

Сегнетоэлектрический фазовый переход типа «порядок–беспорядок» в пленке сополимера не оказывал существенного влияния на перезарядку МС на поверхности кремния. Прикладываемые в наших экспериментах поля были меньше коэрцитивных. Поэтому ориентация диполей постепенно менялась только при повышении температуры измерений и оставалась постоянной во время каждого опыта.

Авторы благодарны П. К. Кашкарову, В. Ф. Киселеву, С. Н. Козлову и Г. С. Плотникову за интерес

к работе и плодотворные дискуссии, а также И. С. Борисовой за помощь в проведении ряда экспериментов.

Работа выполнена при поддержке программы «Университеты России» (грант 1-5280) и Учебно-научного центра № 311 (Федеральная целевая программа «Интеграция»).

**Литература**

1. *Furukawa T.* // Phase Trans. 1989. **18**. P. 143.
2. *Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н.* Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990.
3. *Левшин Н.Л., Юдин С.Г., Дианкина А.П.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1997. № 5. С. 54 (Moscow University Phys. Bull. 1997. No. 5. P. 71).
4. *Palto S., Blinov L., Dubovik E.* et al. // Europhys. Lett. 1996. **34**, No. 6. P. 465.
5. *Козлов С.Н., Левшин Н.Л.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1983. № 3. С. 76 (Moscow University Phys. Bull. 1983. No. 3. P. 93).
6. *Kozlov S.N.* // Phys. Stat. Solidi (a). 1977. **42**, No. 1. P. 115.
7. *Kozlov S.N., Levshin N.L.* // Phys. Stat. Solidi (a). 1981. **64**, No. 2. P. K169.

Поступила в редакцию
01.07.98