

Параметры	Номер пленки			Метод определения
	1	2	3	
$M_s$ , Гс	40	90	55	[8]
	40	91	50	По формуле (6)
$K_{\perp} \cdot 10^{-3}$ , эрг·см <sup>-1</sup>	33	56	17	По амплитуде кривой (2)*
	32	61	20	По формуле (7)

\*) Амплитуда кривой определяется разностью между максимальным и минимальным значениями  $L_{\text{mech}}$ .

### Заключение

Предложенный в работе метод вычисления магнитных параметров пленок при торсионных измерениях применим только для одноосных магнитных пленок. Однако, в принципе, аналогичное вычисление можно выполнить для магнитных пленок с любым сложным типом магнитной анизотропии. Для этого необходимо предварительно определить характер магнитной анизотропии, используя технику анисометра [7], на основе уравнения (2), затем для энергии магнитной анизотропии, как правило, на основе феноменологических соотношений [2, раздел IV] записать уравнения, аналогичные (3) и (4), или эквивалентное им уравнение (5). Далее, используя соответствующее значению (1) определение эффективного поля магнитной анизотропии  $H_{\text{ан}} = -\frac{\delta W_{\text{ан}}}{\delta M}$ , где  $W_{\text{ан}}$  — плотность энергии магнитной анизотропии, можно записать соотношения, аналогичные (6) и (7). Таким образом, приведенная техника вычислений является универсальной для широкого класса магнитных пленок, используемых как для промышленных, так и для научных целей.

### Литература

1. Антонов Л.И., Больных И.К., Дурасова Ю.А. и др. Изучение магнитного состояния ферромагнетика и определение его технических свойств: Препринт физ. ф-та МГУ № 1/2000. М., 2000.
2. Магнетизм и магнитные материалы: Терминологический справочник / Под ред. Ф.В. Лисовского и Л.И. Антонова. М.: Вагриус, 1997.
3. Thiele A.A. // Bell System Techn. J. 1971. **50**, No. 3. P. 725.
4. Антонов Л.И., Лукашева Е.В., Миронова Г.А., Малова Т.И. Изучение явления ферромагнитного резонанса (ФМР) и определение характера магнитной анизотропии ферромагнитного монокристалла: Препринт физ. ф-та МГУ № 5/1999. М., 1999.
5. Антонов Л.И., Миронова Г.А., Лукашева Е.В., Селиверстов А.В. Энергия и силы в магнитостатике магнетиков: Препринт физ. ф-та МГУ № 6/1999. М., 1999.
6. Телеснин Р.В., Рыбак Е.Н., Сараева И.М. // Приб. и техн. эксперимента. 1965. № 3. С. 236.
7. Бозорт Р. Ферромагнетизм. М.: ИЛ, 1956.
8. Chikazumi S. // J. Appl. Phys. 1961. **32**, No. 3, Suppl. P. 81S.
9. Hideki Miyajima, Katuso Sato // J. Appl. Phys. 1976. **47**. P. 4669.
10. Neugebauer C.A. // Phys. Rev. 1959. **116**, No. 6. P. 1441.
11. Браун У.Ф. Микромагнетизм. М.: Мир, 1979.
12. Дудоров В.Н., Дурасова Ю.А., Зимачева С.М. и др. // Приб. и техн. эксперимента. 1976. № 6. С. 179.

Поступила в редакцию  
23.05.01

УДК 543.422.27

## ВЛИЯНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ НА СТРУКТУРУ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В.В. Беляев, В.Б. Зайцев, Т.В. Панова, Г.С. Плотников, М.Л. Занавескин

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

E-mail: plot@vega.phys.msu.su

Изучены электрофизические свойства и структура пленок стеарата меди, нанесенных на поверхность полупроводников (германий, кремний) методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Показано, что в ЛБ-пленках имеются центры захвата для электронов, перезаряжающиеся при фотоинжекции носителей заряда из объема полупроводника. Установлено, что перезарядка этих центров приводит к упорядочению структуры нанесенных слоев стеарата меди.

Исследование тонких органических пленок вызывает неослабевающий интерес, что фактически привело к возникновению новой междисциплинарной области науки — изучению процесса их образования, структуры, физических свойств и практических приложений. Одним из наиболее перспективных

путей получения тонких упорядоченных пленок является метод Ленгмюра–Блоджетт [1]. Применение пленок ЛБ возможно в самых различных областях техники, в частности при создании сенсоров, различных устройств микро- и молекулярной электроники [2, 3]. В последнем случае эти пленки

используются в основном как эффективные диэлектрические слои, хотя имеются широкие возможности использования тонких пленок ЛБ в качестве активных функциональных элементов. Например, в комбинированных системах типа полупроводник – ЛБ-пленка возможен захват электронов, инжектированных из полупроводника в пленку, что может быть использовано в системах хранения и переработки информации. С другой стороны, локализованные носители зарядов могут оказывать влияние на структуру пленки, приводить к ее перестройке [4]. Механизм электронных процессов и структурных преобразований, протекающих в актах захвата носителей заряда, остается пока неисследованным.

В настоящей работе изучалось влияние на электрофизические свойства и структуру ЛБ-пленок стеарата меди фотоинъекции носителей заряда из полупроводниковой подложки (германий, кремний).

### Методика измерений

Пленки стеарата меди были получены на установке MDT LB5 по методике Ленгмюра–Блуджетт. Монослой стеарата меди формировался путем нанесения раствора стеариновой кислоты ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) в хлороформе на поверхность субфазы, содержащей раствор  $Cu(NO_3)_2$  с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  М и рН  $5.6 \div 5.8$ . Поверхностное давление в процессе осаждения поддерживалось равным  $28 \cdot 10^{-3}$  Н/м, скорость движения подложки (вверх и вниз) составляла 5 мм/мин. Были получены ЛБ-пленки У-типа толщиной от 10 до 50 бислоев. Полупроводниковыми подложками служили пластины монокристаллического германия *n*-типа с удельным сопротивлением  $\rho = 27$  Ом·см и кремния ( $\rho = 2$  кОм·см). Использовались германий и кремний с так называемой реальной поверхностью, полученные в результате травления в перекисном и СР-4 травителях соответственно. Для того чтобы обеспечить равномерное нанесение слоев, каждую подложку предварительно подвергали процедуре гидрофобизации: обрабатывали в 5% растворе диметилдихлорсилана ( $SiCl_2(CH_3)_2$ ) в бензоле в течение 30 мин и затем прополаскивали 5 мин в бензоле ( $C_6H_6$ ). В результате силанизации поверхность подложки покрывалась гидрофобным слоем, состоящим из групп  $=Si(CH_3)$ .

Упорядоченность ЛБ-слоев контролировали методом рентгеновского малоуглового рассеяния на автоматическом дифрактометре АМУР-К с позиционно-чувствительным детектором ОД-2, разработанном и изготовленном в Институте ядерной физики СО РАН [5]. Кривые рентгеновского рассеяния измерялись в режиме  $\theta$ -сканирования, при котором держатель образца поворачивался с помощью шагового двигателя для изменения угла падения (между первичным пучком и плоскостью образца) от  $0.5^\circ$  до  $4^\circ$ . Источником рентгеновского излучения служила рентгеновская трубка с медным

анодом ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Угловое разрешение составляло  $0.02^\circ$ .

Состав ЛБ-пленок изучался методом ИК-спектроскопии. Спектры пропускания исследованных пленок записывались на ИК-фурье-спектрометре Spectrum FT-IR (производство фирмы Perkin-Elmer) с диаметром пучка падающего излучения 6 мм в интервале от  $7800$  до  $370 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1-2 \text{ см}^{-1}$ .

Для определения электрофизических параметров структур полупроводник – ЛБ-пленка при фотозарядке использовали стандартную методику эффекта поля на большом синусоидальном сигнале [6] (изменение заряда в приповерхностной области путем воздействия электрическим полем, нормальным к поверхности образца). Зависимость заряда, захваченного ловушками диэлектрического слоя (ЛД) этих структур под действием облучения, от энергии квантов оптического излучения называется кривой оптического заряжения (ОЗ) поверхности. Сравнение кривых ОЗ до и после нанесения ЛБ-пленок позволяет получить информацию о новых ЛД, которые образовались в системе в результате нанесения пленки. Метод эффекта поля в сочетании с оптическим зарядением поверхностных электронных состояний (ПЭС) позволяет получить информацию об изменении концентрации ЛД, способных достаточно долго хранить захваченный заряд, инжектированный из полупроводника в пленку при его облучении.

### Обсуждение результатов

Ранее нами было показано, что нанесение ЛБ-пленок стеарата меди на поверхность полупроводников влияет на электрофизические свойства таких подложек [7]. В частности, происходит некоторое увеличение захвата носителей заряда, фотоинжектированных из объема полупроводника на ПЭС. Поскольку в этих экспериментах ЛБ-пленки наносились на окисленную поверхность германия, покрытую сравнительно толстым (5–10 нм) слоем  $GeO_2$ , этот эффект в основном был связан с перезарядкой ловушек в слое двуокиси германия, модифицированного ионами меди.

К настоящему времени не ясна роль самой ленгмюровской пленки в эффекте перезарядки ЛД. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача — выяснить, где локализуется основная часть заряда в результате ОЗ. С этой целью ЛБ-пленка стеарата меди наносилась на реальную поверхность полупроводника, на которой подслоем окисла, образовавшийся при химическом травлении, был весьма тонким и не превышал 2 нм. Захват носителей заряда электронными ловушками поверхности таких структур при этом возрастает более чем в два раза (рис. 1); порог фотоинъекции носителей заряда на эти ловушки снижается почти на 0.9 эВ. Последнее может быть обусловлено разупорядочением подслоя

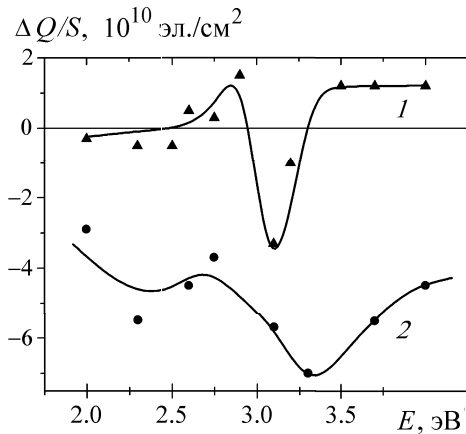


Рис. 1. Кривые оптического заряжения реальной поверхности германия до (1) и после (2) нанесения ЛБ-пленки стеарата меди (5 бислоев)

двуоксида германия и появлением дополнительных флуктуационных состояний у краев разрешенных зон  $\text{GeO}_2$  [8].

В принципе, рост отрицательного ОЗ может быть связан с увеличением концентрации ловушек для электронов как в ЛБ-пленке, так и в подслое  $\text{GeO}_2$ . О возможности последнего варианта свидетельствует также и резкое снижение порога ОЗ в результате нанесения ЛБ-пленки, поскольку ионы металлов, внедренные в подслой  $\text{GeO}_2$ , могут вызывать не только появление мелких флуктуационных уровней, но и серьезные искажения структуры окисла, приводящие к возникновению дополнительных ловушек для электронов [8].

Для того чтобы определить место локализации дополнительного отрицательного заряда поверхности при ОЗ, были проведены исследования кинетики стекания заряда при максимальном дополнительном ОЗ. Как видно из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 2, в этом случае происходит резкое замедление кинетики стекания фотоинжектированного заряда на образцах с нанесенными ЛБ-пленками. Если бы существенная часть заряда была локализована в подслое  $\text{GeO}_2$ , то в условиях возросшего разупорядочения

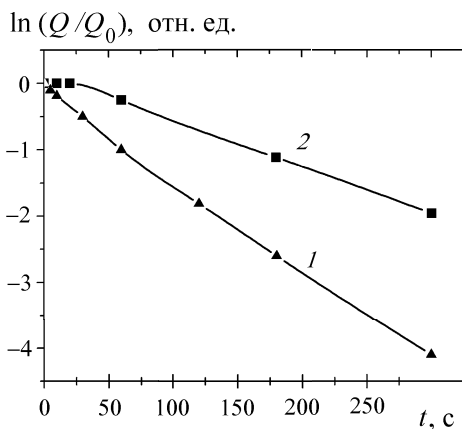


Рис. 2. Кинетика стекания заряда при максимальном отрицательном оптическом заряджении реальной поверхности германия до (1) и после (2) нанесения ЛБ-пленки стеарата меди (30 бислоев)

дочения в результате внедрения ионов меди наблюдался бы обратный эффект — ускорение кинетики стекания локализованного там заряда. Наблюдаемое замедление кинетики можно объяснить, только предположив, что большая часть отрицательного заряда локализована на ловушках в самой ЛБ-пленке достаточно далеко от границы раздела  $\text{Ge-GeO}_2$ .

Наличие в пленке комплексов, содержащих медь, которые, по-видимому, и являются центрами захвата для электронов, подтверждают данные экспериментов по ИК-спектроскопии. Были исследованы спектры пропускания пленок стеарата меди толщиной от 10 до 30 бислоев. В спектрах были обнаружены линии поглощения на частотах 2847 и 2920  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся соответственно к асимметричным и симметричным валентным колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп, а также полоса при 2962  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащая асимметричным колебаниям  $\text{CH}_3$ -группы. Присутствие данных мод колебаний характерно для структуры с  $\text{CH}_n$ -группой, расположенной вблизи иона металла [9–11]. В нашем случае это может быть ион меди. На ИК-спектрах отсутствует полоса поглощения вблизи 1700  $\text{см}^{-1}$ , которая относится к колебаниям  $\text{COOH}$ -группы жирной кислоты, т.е. пленки не содержат свободной стеариновой кислоты. Вместо этого в области 1750–1400  $\text{см}^{-1}$  проявляются полосы асимметричных (1587  $\text{см}^{-1}$ ) и симметричных (1468  $\text{см}^{-1}$ ) валентных колебаний  $\text{COO}^-$ -групп, характерных для солей стеариновой кислоты. Приведенные на рис. 3 полосы поглощения в области 2900  $\text{см}^{-1}$  ИК-спектра ЛБ-пленок стеарата меди различной толщины, нанесенных на гидрофобизированные кремниевые подложки, показывают, что с ростом толщины пленки сигнал от комплексов, включающих ионы меди, растет — это прямо свидетельствует о росте фазы стеарата меди.

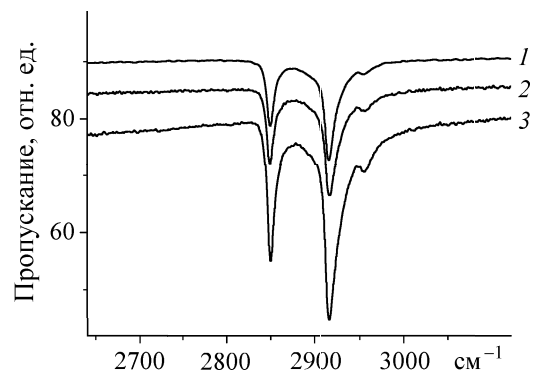


Рис. 3. ИК-спектры пропускания ЛБ-пленок стеарата меди различной толщины: 10 (1), 20 (2) и 30 (3) бислоев

Нанесение слоев стеарата меди на гидрофобизированную поверхность кремния также приводит к росту захвата носителей заряда, фотоинжектированных из кремния, на центры, обусловленные комплексами меди в ЛБ-пленке. При этом величина дополнительного заряда близка к наблюдаемой на поверхности германия, а кинетика его стекания существенно медленнее, чем для струк-

туры Ge-GeO<sub>2</sub> – ЛБ-пленка: отрицательный заряд в структурах Si-SiO<sub>2</sub> – ЛБ-пленка в течение суток оставался практически неизменным при комнатной температуре. Такая ситуация, по-видимому, связана с тем, что окисел SiO<sub>2</sub>, отделяющий центры захвата от объема кремния, является гораздо более совершенным, чем окисел на поверхности германия. К тому же в структуре Si-SiO<sub>2</sub> энергетический барьер для перехода электронов из ЛБ-пленки обратно в объем полупроводника существенно выше [12].

Для гетероструктуры Si-SiO<sub>2</sub> – ЛБ-пленка оказалось возможным провести исследование влияния захваченного заряда на ее структуру методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Как видно из рис. 4, наблюдалось изменение формы пиков рентгеновского рассеяния после облучения УФ-светом ( $h\nu = 4.5$  эВ). Так же как и для структуры Ge-GeO<sub>2</sub>, такое облучение структур Si-SiO<sub>2</sub> – ЛБ-пленка приводило к заметному заряджению ( $\sim 10^{11}$  эл. зар./см<sup>2</sup>) ловушек для электронов в слое бегената меди. Используемое в наших экспериментах рентгеновское облучение  $I \approx 10^6$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> не приводило к изменению зарядового состояния поверхности в исследованных структурах [7].

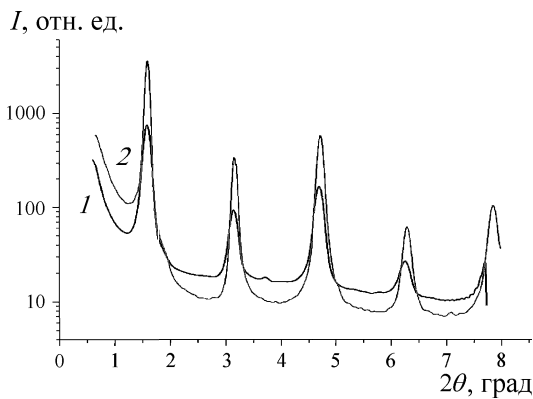


Рис. 4. Рефлектограммы от ЛБ-пленки стеарата меди толщиной 50 бислоев (на гидрофобизированном кремнии) до (1) и после (2) оптического заряджения кремния

Были вычислены значения полуширины  $\Delta(2\theta_n)$  брэгговских рефлексов на кривых рентгеновского рассеяния как функции угловых положений рефлексов  $2\theta_n$ . В борновском приближении эти величины связаны с параметрами структуры пленки следующим соотношением [13]:

$$\Delta(2\theta_n) = \frac{\lambda}{\pi(2\theta_n)L_1} + \frac{4\pi(2\theta_n)\sigma^2}{\lambda L_2}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $2\theta_n$  — угловое положение  $n$ -го брэгговского рефлекса,  $\sigma$  — шероховатость интерфейсов,  $L_1$  — радиус горизонтальной корреляции, связанной с флуктуациями электронной плотности в плоскости, параллельной поверхности пленки,  $L_2$  — радиус вертикальной корреляции, связанной с конформностью шероховатостей, относящихся к различным интерфейсам.

Измерения полуширин брэгговских рефлексов до облучения УФ и после облучения (рис. 5) в зависимости от угла показывают, что в соотношении (1) доминирующим является вклад от второго члена, поскольку в обоих случаях зависимость полуширины от угла близка к линейной. Кривая 1 на рис. 5 соответствует рассеянию необлученной УФ-пленкой. Относительно медленный рост полуширины в диапазоне углов от 1° до 3° может быть объяснен влиянием горизонтальной корреляции флуктуаций плотности (первый член в выражении (1)). Линейный участок кривой 1 от 3° до 6° имеет наклон несколько больший, чем для кривой 2, что соответствует большей неоднородности необлученной пленки. Наконец, уменьшение крутизны на участке от 6° до 8° может быть связано с мозаичностью пленки [14]. Кривая 2 на рис. 5 представляет зависимость полуширины от угла для пленки после оптического заряджения ЛД. Близость этой зависимости к линейной означает, что вклад в рентгеновское рассеяние от флуктуаций электронной плотности параллельно поверхности пленки ничтожен и рассеяние происходит от шероховатостей интерфейсов, коррелированных в направлении, перпендикулярном поверхности.

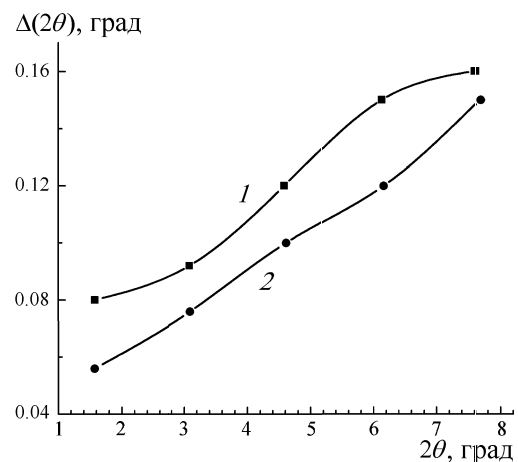


Рис. 5. Зависимость полуширины брэгговских рефлексов от их углового расположения, рассчитанная из данных рис. 4: до (1) и после (2) оптического заряджения кремния

Уменьшение полуширины всех наблюдаемых пиков рентгеновского рассеяния  $\Delta$  после оптического заряджения можно объяснить увеличением радиуса корреляции  $L_2$ . Главные факторы, определяющие его величину, до конца не выяснены. Естественно предполагать, что на радиус корреляции в основном влияет степень неоднородности поверхности подложки. При этом сформировавшиеся первые бислои ЛБ-пленки будут задавать и структуру последующих слоев. Соответственно и перестройка наименее упорядоченной области ЛБ-пленки, примыкающей к подложке, будет приводить к изменению структуры всей пленки в целом. С подобным эффектом, по-видимому, было связано резкое изменение спектра

оптического поглощения в ЛБ-пленке, наблюдаемое в работе [4].

Таким образом, изменение длины когерентности при оптическом зарядении ловушек электронов в ЛБ-пленке может быть объяснено следующим образом. Достаточно глубокими ловушками электронов в ЛБ-пленках стеарата меди, вероятно, являются комплексы меди, локализованные в наиболее упорядоченных, деформированных областях пленки, примыкающих к подложке. При этом наиболее эффективно перезаряжаются такие ловушки в области, отстоящей не более чем на 10 нм от границы раздела полупроводник – ЛБ-пленка. Локальные поля захваченных в пленке носителей заряда могут сглаживать наиболее заметные флуктуации электростатического потенциала в пленке, инициировать упорядочение ее структуры. Такая перестройка возможна, поскольку перенесенный с поверхности жидкости на подложку монослой ЛБ-пленки не образует термодинамически устойчивой конфигурации, так как обычно находится в состоянии, не отвечающем минимуму свободной энергии системы [3]. Во время переноса плотноупакованной пленки при высоком поверхностном давлении механические манипуляции приводят к образованию не столь совершенной упаковки, как на поверхности жидкости, неоднородности подложки могут фиксировать дефектную, термодинамически неравновесную структуру пленки. Заметим, что к возникновению исходной зарядовой неоднородности подложки может приводить и значительная концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в используемом растворе. В этих условиях перенос пленок стеарата меди на поверхность становится особенно сложной задачей [15].

В заключение отметим, что изменение структуры ЛБ-пленки при оптическом зарядении можно рассматривать как синергетический процесс, поскольку имеется ряд присущих ему признаков [16]: 1) система молекул, составляющих ЛБ-пленку, является открытой вследствие возможности обмена зарядами с подложкой, 2) эта система термодинамически неравновесна, так как была сформирована при комнатной температуре за счет внешних источников энергии, 3) она резко неоднородна из-за того, что содержит границу раздела полупроводник – ЛБ-пленка. Наши результаты показывают, что структуры полупроводник – ленгмюровская пленка могут служить удоб-

ными модельными объектами для исследований синергетических явлений в процессах формирования интегральных гетероструктур. Проблема самоорганизации при синтезе электронных схем представляет значительный интерес в связи с перспективами развития субмикронной и молекулярной электроники.

Авторы выражают глубокую благодарность В.В. Клечковской за совместное обсуждение полученных результатов и Н.Д. Степиной за помощь в процессе приготовления образцов.

#### Литература

1. Блинов Л.М. // УФН. 1988. **155**, № 3. С. 443.
2. Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Плотников Г.С. // Хим. физика. 1992. **11**, № 8. С. 1081.
3. Kaganer V., Mohwald H., Dutta P. // Rev. Mod. Phys. 1999. **71**, № 3. P. 779.
4. Киселев В.Ф., Львов Ю.М., Плотников Г.С., Постникова О.А. // Микроэлектроника. 1990. **19**, № 4. С. 341.
5. Могилевский Л.Ю., Дембо А.Е., Свергун Д.И., Фейгин Л.А. // Кристаллография. 1984. **29**, № 3. С. 587.
6. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики твердого тела. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1999.
7. Зайцев В.Б., Коновалов О.В., Плотников Г.С. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1996. № 4. С. 53 (Moscow University Phys. Bull. 1996. No. 4. P. 46).
8. Козлов С.Н., Плотников Г.С. // Изв. вузов, Физика. 1978. № 10. С. 105.
9. Chollet P. // Thin Solid Films. 1978. **52**. P. 343.
10. Koichi Kobayashi, Kyo Takaoka, Shukichi Ochiai // Thin Solid Films. 1988. **159**. P. 267.
11. Urquhart R.S., Hoffmann C.L., Furlong D.N. et. al. // J. Phys. Chem. 1995. **99**. P. 15987.
12. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990.
13. Stommer R., English U., Pietsch U., Holy V. // Physica B. 1996. **221**. P. 284.
14. Холматов Г.Б., Яковенко С.Я., Юрова Т.В., Твердилов В.А. // Микроэлектроника. 1994. **23**, № 5. С. 29.
15. Сривастава В.К. // Физика тонких пленок. Т. 7. М.: Мир, 1977. С. 340.
16. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980.

Поступила в редакцию  
13.07.01