

05:06

©1995 г.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ α -WO₃/Si ПРИ ЭЛЕКТРО- И ФОТОХРОМИЗМЕ

Е.А.Туттов, В.И.Кукуев, А.А.Баев, Е.Н.Бормонтов, Э.П.Домашевская

Воронежский государственный университет,

394693, Воронеж, Россия

(Поступило в Редакцию 21 июня 1994 г.)

В окончательной редакции 18 февраля 1995 г.)

Гетероструктура α -WO₃/Si получена вакуумной конденсацией термически испаренного порошка диоксида вольфрама на подложку *n*-Si в условиях, приводящих к формированию прозрачной пленки WO₃ (стехиометрической) и с центрами окраски (частично восстановленной). Для обоих типов структур измерены ВЧ ВФХ и исследовано влияние на зарядовые параметры гетероперехода наведения центров окраски в α -WO₃ при двойной инжекции в нее протонов и электронов и при УФ облучении с различной экспозицией. В структуре с пленкой WO_{3-x} обнаружен моноэнергетический уровень быстрых поверхностных состояний, расположенный на 0.06 эВ ниже уровня Ферми в Si. Плотность состояний на этом уровне возрастает при электрохромизме и уменьшается при фотохромном процессе. Предложена структурно-энергетическая модель процесса окрашивания.

Введение

Оксидные материалы с перовскитоподобной структурой отличаются широким разнообразием интересных свойств. Особенности атомного и электронного строения этих соединений, определяющие наблюдаемые в них явления и до сих пор не изученные в полной мере, в насыщенных оксидах переходных металлов с сочленением металл-кислородных полиэдров по вершинам, обеспечивающим их максимальную подвижность, приводят к сильной зависимости свойств этих материалов от внешних воздействий, проявляющихся, в частности, как электро- и фотохромный эффекты.

Эти эффекты, представляющие очевидный практический интерес, наиболее ярко выражены в тонких пленках аморфного триоксида вольфрама (α -WO₃) — основном объекте прикладных и фундаментальных исследований этих явлений и наиболее перспективном материале для создания полностью твердотельных пассивных дисплеев [1].

Тем не менее сложность явления обратимого наведения центров окраски в $\alpha\text{-WO}_3$ и термодинамическая неравновесность самого объекта исследований, равно как и недостаточная развитость теоретических и экспериментальных методик физики неупорядоченных систем, приводят к тому, что надежно установленными являются только наиболее общие закономерности процесса окрашивания, а о специфических особенностях электро-, фото- и термохромного процессов имеется разрозненная информация, не позволяющая воссоздать исчерпывающе полную картину этих явлений даже на феноменологическом уровне. Отсутствуют и общепринятые представления о структурно-энергетической модели центра окраски в $\alpha\text{-WO}_3$.

Электрохромный дисплей является зарядовым прибором, и инжектированные в пленку $\alpha\text{-WO}_3$ в процессе окрашивания электроны локализируются на уровнях в запрещенной щели, поэтому изучение процессов переноса заряда в структуре $\alpha\text{-WO}_3/\text{Si}$ представляется достаточно актуальным, тем более что функциональные возможности этой структуры имеют самостоятельный интерес [2,3].

Кроме того, электрофизические методы исследования наиболее чувствительны к тонким электронным процессам, и в комплексе с традиционно широким применением методов рентгеноэлектронной [4,5] и оптической спектроскопии дают возможность получить наиболее детальную информацию о природе и механизме окрашивания в $\alpha\text{-WO}_3$.

Известные исследования емкости МДП структуры с пленкой WO_3 либо не ставили своей задачей изучение процесса окрашивания [6], либо были направлены на установление взаимосвязи зарядовых параметров с восстановлением триоксида вольфрама в вакууме (термохромизм) [7]. В последнем случае была выявлена качественная связь роста отрицательного поверхностного заряда и плотности поверхностных состояний с окрашиванием, причем картина была затушевана имевшим место структурным упорядочением пленки $\alpha\text{-WO}_3$, даже если это и не фиксировалось рентгено- и электронографически.

В настоящей работе сообщается о результатах измерений емкости гетероструктуры $\alpha\text{-WO}_3/n\text{-Si}$ в зависимости от оптической плотности триоксида вольфрама при наведении центров окраски без термического воздействия, а именно при двойной инжекции электронов и протонов (электрохромизм) и УФ облучении (фотохромизм).

Методика эксперимента

Аморфные пленки триоксида вольфрама получали методом термического испарения в режимах, описанных в работе [8]. При этом были получены как прозрачные пленки с составом, близким к стехиометрическому, так и частично восстановленные пленки ($\alpha\text{-WO}_{3-x}$), имеющие бледно-голубую окраску сразу после вакуумной конденсации. Последнее моделирует термохромный процесс, но без сопутствующего ему структурного упорядочения пленки, для предотвращения которого конденсация осуществлялась без специального подогрева подложки.

В качестве подложек использовали кремний n -типа марки КЭФ-4.5 ориентации (001) и полированные пластины плавленного кварца для контроля оптических характеристик пленок триоксида вольфрама.

В соответствии с работами [9,10] электрохромное окрашивание пленки $\alpha\text{-WO}_3$ проводили при внедрении в нее водорода, выделяющегося в реакции цинка с соляной кислотой, т.е. без специального приложениия внешнего поля. Фотохромное окрашивание $\alpha\text{-WO}_3$ осуществляли при УФ облучении ртутной лампой с удельной мощностью $\sim 0.1 \text{ Вт/см}^2$. Окраска пленки стремилась к насыщению при времени облучения ~ 100 мин.

Оптическая спектроскопия пленок $\alpha\text{-WO}_3$ проводилась, как в [8], концентрацию центров окраски оценивали по известной формуле Смакулы [11], толщину пленок $\alpha\text{-WO}_3$ варьировали в пределах 0.07–3.5 мкм.

ВЧ ВФХ измеряли на частоте 1 МГц при амплитуде тестового сигнала 25 мВ (измеритель иммитансов Е7-12) с компьютерной обработкой результатов по специальной программе. Металлический электрод — In-Ga эвтектика.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Изменение оптических характеристик пленок $\alpha\text{-WO}_3$ в результате УФ облучения различной длительности и в электрохромном процессе отражено на рис. 1. Концентрация центров окраски N_{cc} (рассчитанная с использованием значения силы осциллятора $f = 0.3$ [11]) монотонно возрастает с ростом экспозиции УФ облучения и за время 100 мин достигает значения $2.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, оставаясь примерно на порядок ниже значения N_{cc} в электрохромном процессе в соответствии с представлениями работы [11].

На рис. 2,3 представлены ВЧ ВФХ гетероструктуры $\alpha\text{-WO}_3/\text{Si}$ с соответствующими пленками триоксида вольфрама. Оценку величин поверхностного заряда Q_{ss} и плотности поверхностных состояний на границе раздела N_{ts} проводили в рамках модельных представлений о ВФХ МДП структуры, т.е. как и в работах [7,9].

$C-V$ -кривые структуры $\alpha\text{-WO}_3/\text{Si}$ с пленкой оксида, полученной в восстановительных условиях конденсации [8] и сразу имеющей бледно-голубую окраску ($N_{cc} = 0.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), заметно отличаются от струк-

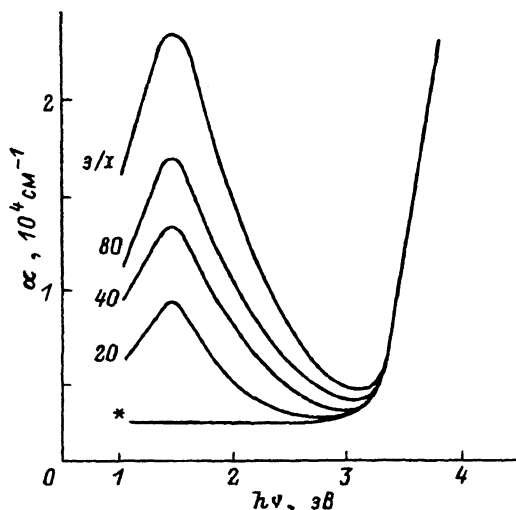


Рис. 1. Спектры оптического поглощения электро- и фотохромных пленок $\alpha\text{-WO}_3$.

Здесь и далее цифры у кривых — время УФ облучения, мин; звездочкой отмечена кривая для исходной пленки.

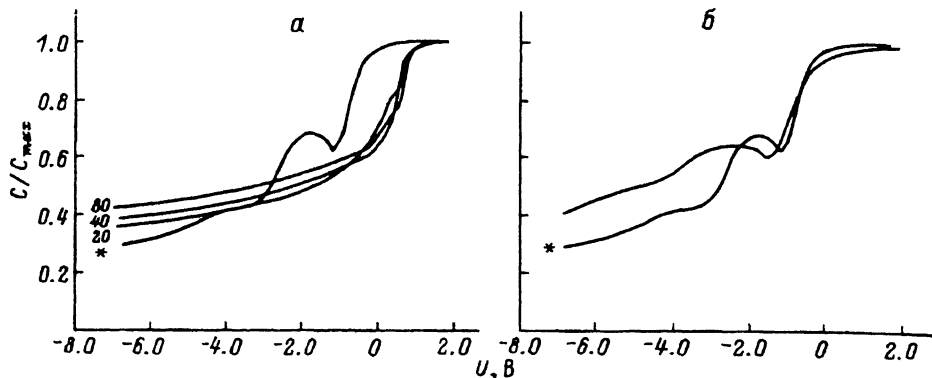


Рис. 2. Высоочастотные ВФХ гетероструктуры $a\text{-WO}_{3-x}/\text{Si}$ при фотохромном (а) и электрохромном (б) процессах.

туры с неокрашенной пленкой, а именно они имеют выраженный максимум, соответствующий перезарядке моноэнергетического уровня быстрых поверхностных состояний, расположенного на границе раздела \sim на 0.06 эВ ниже уровня Ферми в Si ($N_{ts} = 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$), и еще один перегиб, выраженный значительно слабее.

В работе [7] этот уровень для структуры с термохромной пленкой $a\text{-WO}_3$ не проявляется, как уже отмечалось, вследствие того, что процесс термовакuumного восстановления аморфного триоксида вольфрама сопровождается еще и упорядочением его атомного строения. Поэтому результаты данной работы позволяют наблюдать электронные процессы в центрах окраски, связанных только с восстановлением пленки $a\text{-WO}_3$.

Для структуры с неокрашенной пленкой (рис. 3) этот уровень отсутствует. Наведение центров окраски при фото- и электрохромном процессах приводит к ожидаемому увеличению поверхностного заряда, причем дополнительный поверхностный заряд на границе раздела в гетеропереходе $a\text{-WO}_3/\text{Si}$ имеет отрицательный знак, что коррелирует с заполнением уровня электронных состояний в запрещенной щели $a\text{-WO}_3$ при окрашивании, установленным РФЭС методом [9].

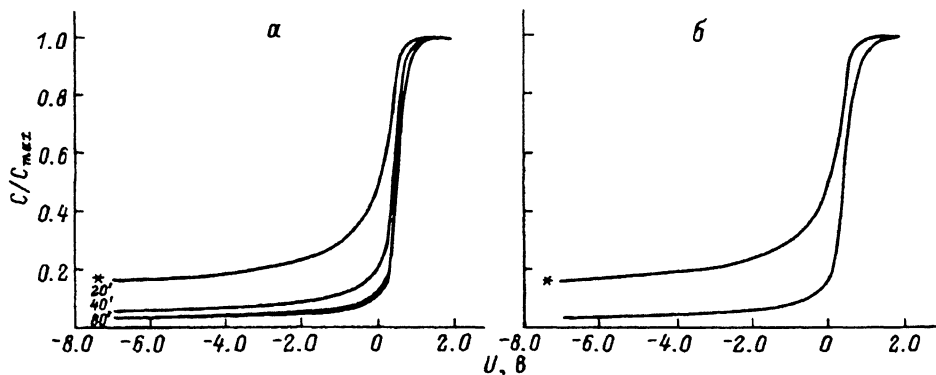


Рис. 3. Высоочастотные ВФХ гетероструктуры $a\text{-WO}_3/\text{Si}$ при фотохромном (а) и электрохромном (б) процессах.

Изменение поверхностного заряда в точке плоских зон гетероперехода триоксид вольфрама/кремний в зависимости от концентрации центров окраски

| Структура | WO _{3-x} /n-Si (восстановленный исходный оксид) | | | | | WO ₃ /n-Si (стехиометрический исходный оксид) | | | | |
|--|--|-----|-----|-----|---------------------|--|-----|-----|-----|---------------------|
| | УФ облучение время, мин | | | | Двойная инжекция | УФ облучение время, мин | | | | Двойная инжекция |
| Воздействие | 0 | 20 | 40 | 80 | | 0 | 20 | 40 | 80 | |
| $N_{cc}, 10^{20} \text{ см}^{-3}$ | 0.6 | 1.1 | 1.8 | 2.2 | 9.6 | 0 | 1.2 | 2.0 | 2.3 | 9.8 |
| $\Delta Q_{ss}, 10^{11} \text{ см}^{-2}$ | - | 2.1 | 2.5 | 2.7 | < 0.1 | - | 0.6 | 1.1 | 1.2 | 0.8 |

Для структуры с пленкой $a\text{-WO}_3$, полученной с центрами окраски (“термохромной”), влияние электро- и фотохромного процессов на ВФХ сложнее. При фотохромизме по мере увеличения дозы облучения происходит быстрое “сглаживание” максимума на $C-V$ -кривой, т.е. первоначальный тип дефекта (центра окраски) “залечивается”, сменяется или подавляется другими, характерными для фотохромного процесса. При электрохромизме (рис. 2) тенденция обратная (N_{ts} возрастает до $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$). Еще одно отличие заключается в противоположном характере зависимости минимальной нормированной емкости от концентрации центров окраски по сравнению со случаем предыдущей структуре (рис. 2 и 3).

Таблица отражает связь изменения зарядовых параметров гетероструктуры $a\text{-WO}_3/\text{Si}$ с изменением концентрации центров окраски в триоксиде вольфрама.

Таким образом, по крайней мере по проявлениям в электронных процессах, отражаемых ВЧ ВФХ структуры $a\text{-WO}_3/\text{Si}$, природа и механизм фотохромизма отличается от электро- и термохромного процессов, в то время как оптические [8] и рентгеноэлектронные [9] методы исследования в силу их меньшей чувствительности дают усредненную картину энергетического строения центров окраски различной природы. Энергетическое строение $a\text{-WO}_3$ (по данным [9]) схематично иллюстрируется рис. 4.

Величина Q_{ss} имеет смысл “поверхностного” заряда, что специально подчеркивается в случае структур, состоящих из кристаллических (упорядоченных) материалов, для которых возникновение состояний в запрещенной щели связано с нарушением этой упорядоченности на границе раздела и появлением специфических поверхностных дефектов. В случае аморфных пленок триоксида вольфрама, электрохромный эффект в которых определяется именно поверхностными свойствами (или сильно развитой и активной внутренней поверхностью, когда поверхностные свойства характерны для всего объема пленки), величина “поверхностного” заряда в значительной степени отражает “объемные” свойства $a\text{-WO}_3$. Это подтверждается корреляцией между ростом Q_{ss} в гетероструктуре $a\text{-WO}_3/\text{Si}$ и заполнением локализованных состояний в запрещенной щели $a\text{-WO}_3$ с ростом концентрации центров окраски [9].

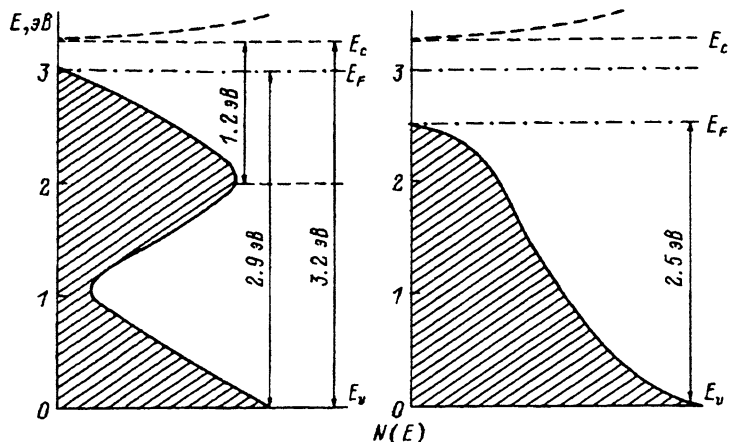


Рис. 4. Распределение плотности электронных состояний аморфных пленок триоксида вольфрама прозрачных (справа) и с центрами окраски (слева). Заштрихованы локализованные состояния: E_v , E_c — пороги подвижности.

Общие черты в электронных процессах при окрашивании $\alpha\text{-WO}_3$ восстановлением в вакууме (как сразу в процессе конденсации, так и в термохромном процессе) и при инъекции в пленку водорода (в форме протона и с одновременным внедрением компенсирующего заряд электрона, т. е. в электрохромном процессе) дополняют данные о перестройке локального порядка при этих процессах, полученные методом электронографии [10] и также фиксирующие сходные изменения во второй координационной сфере.

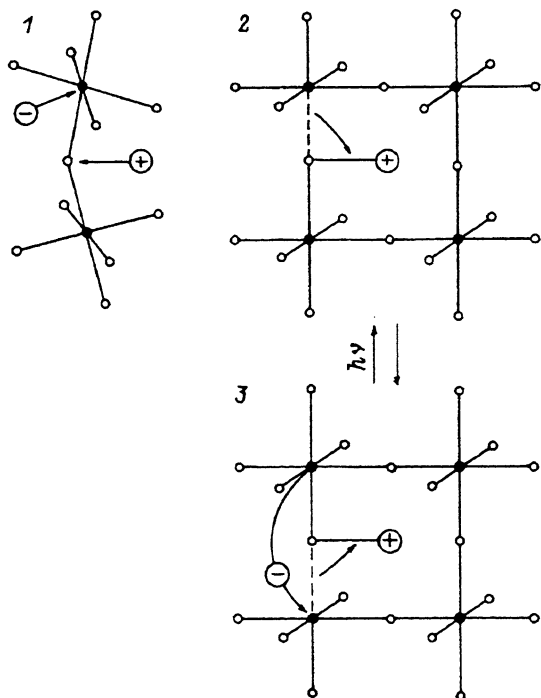


Рис. 5. Структурно-энергетическая модель процесса окрашивания $\alpha\text{-WO}_3$ при двойной инъекции электронов и протонов.
 ● — атомы вольфрама, ○ — атомы кислорода, ⊖ — электрон, ⊕ — протон.

Основываясь на представлениях о строении пленки $\alpha\text{-WO}_3$ [10], данных о перераспределении электронной плотности при окрашивании [9] и результатах настоящей работы, структурно-энергетическая модель процесса окрашивания в стехиометрических слоях $\alpha\text{-WO}_3$ при двойной инжекции электронов и протонов может быть представлена следующим образом (рис. 5): инжектированный в пленку $\alpha\text{-WO}_3$ при окрашивании электрон попадает на незаполненную d -орбиталь вольфрама (1), приводя к уменьшению его заряда (положительного) и ионной составляющей связи W-O , а ион-компенсатор заряда (протон) локализуется в центре планарной группы из четырех соединенных вершинами WO_6 октаэдров (2). Образование связи O-H приводит к ослаблению связей W-O , а поглощение кванта света индуцирует переключение этих связей (3).

Схожая тенденция в изменении структуры и электронной конфигурации пленки $\alpha\text{-WO}_3$ может иметь место и при появлении кислородных вакансий, однако картина должна выглядеть сложнее (что подтверждается работой [10]). Предложенный подход может быть обобщен и на фотохромный процесс в случае дополнения результатов работы [10] прямым электронографическим исследованием изменений локального порядка в $\alpha\text{-WO}_3$ при фотохромизме.

Заключение

Полученные с помощью метода ВЧ ВФХ данные о процессах переноса заряда в гетероструктуре $\alpha\text{-WO}_3/\text{Si}$ при различных способах наведения центров окраски в слое триоксида вольфрама свидетельствуют в пользу установившихся представлений, согласно которым с химической точки зрения и термо-, и фото-, и электрохромизм приводят к частичному восстановлению WO_3 и появлению ионов вольфрама низкой степени окисления (что проявляется в относительном росте отрицательного поверхностного заряда в гетероструктуре с окрашенной пленкой WO_3). За появление в триоксиде вольфрама полосы поглощения, вызывающей синюю окраску пленки, отвечает фотоиндуцированный переход электрона между соседними ионами вольфрама различной степени окисления (рис. 5). Пленка триоксида вольфрама обеспечивает пространственное и энергетическое разделение инжектированных электронов и катионов.

Тенденция относительного увеличения отрицательного заряда в гетероструктуре $\alpha\text{-WO}_3/\text{Si}$ при фото- и электрохромизме та же, что и для ранее изученного термохромного процесса, однако фотохромный эффект в $\alpha\text{-WO}_3$ имеет отличительные особенности. Предлагаемая в [11] для его объяснения модель фотоинжекции водорода предполагает несколько последовательных реакций, приводящих к образованию центра окраски. Часть происходящих при этих реакциях процессов приводит, по-видимому, к подавлению альтернативных механизмов возникновения центров окраски в $\alpha\text{-WO}_3$ (что было обнаружено в ВФХ), чем объясняется известный факт более низких концентраций центров окраски при фотохромизме.

Отметим в заключение, что перспективы практического использования гетероструктуры WO_3/Si не исчерпываются указанными в работах [2,3] возможностями, тем более что интерес к МДП структурам с неидеальным диэлектриком в последнее время заметно возрос.

- [1] *Donnadieu A.* // Mater. Sci. and Eng. B. 1989. Vol. 3. N 1-2. P. 185-195.
- [2] *Галлямов Б.Ш., Обвинцева И.Е., Рогинская Ю.Е.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 3. С. 253-256.
- [3] *Галлямов Б.Ш., Обвинцева И.Е., Рогинская Ю.Е., Яновская М.И.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 2. С. 74-77.
- [4] *Hollinger G., Duc T.M., Deneville A.* // Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 37. N 23. P. 1564-1567.
- [5] *Кикиев V.I., Kotolova L.F., Lesovoy M.V., Tomashpolsky Yu.Ya.* // J. Microsc. Spectr. Electron. 1989. Vol. 14. P. 471-485.
- [6] *Пундур П.А., Даугуль В.Д., Лусис А.Р.* // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 5. С. 964-967.
- [7] *Кукуев В.И., Тутов Е.А., Домашевская Э.П. и др.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 10. С. 1957-1961.
- [8] *Кукуев В.И., Тутов Е.А., Солодуха А.М. и др.* // Электронная техника. Сер. 6 (Материалы). 1985. № 6. С. 3-6.
- [9] *Кукуев В.И., Тутов Е.А., Лесовой М.В. и др.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 11. С. 87-92.
- [10] *Кукуев В.И., Тутов Е.А., Лесовой М.В., Домашевская Э.П.* // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 6. С. 1551-1552.
- [11] *Гаврилук А.И., Секушин Н.А.* // ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 2. С. 74-77. Электрохромизм и фотохромизм в оксидах вольфрама и молибдена. Л.: Наука, 1990. 104 с.