

Электрические и оптические характеристики пленок из наночастиц Si, нанесенных на подложки высоковольтным электронапылением из зольей в этаноле

© Н.Н. Кононов¹, Д.В. Давыдова², С.С. Бубенов², С.Г. Дорофеев²

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), 119991 Москва, Россия

E-mail: nnk@kapella.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 25 сентября 2018 г.

В окончательной редакции 29 сентября 2018 г.

Принята к публикации 1 октября 2018 г.)

Описываются результаты исследования оптических и электрических характеристик пленок из нанокристаллов кремния (*nc*-Si), нанесенных на подложки посредством высоковольтного электрораспыления зольей *nc*-Si в этаноле. Обнаружено, что взаимодействие капель этанола, несущих наночастицы Si, с электрическим полем коронного разряда приводит к полимеризации этанола и образованию полимерного слоя на поверхности наночастиц Si. Высоковольтная установка для напыления пленок посредством дополнительного фокусирующего электрода позволяла изменять геометрию и напряженность электрического поля в области потока капель этанола. Как следствие, удалось получить пленки *nc*-Si, в которых свойства полимера на поверхности наночастиц качественно различались: пленки *nc*-Si_A и *nc*-Si_B (полученные без фокусирующего электрода и с электродом соответственно). При отжиге до 400°C пленок *nc*-Si_A оптическая ширина запрещенной зоны E_g увеличивается от ~ 1.9 до ~ 2.2 эВ, в то время как E_g пленок *nc*-Si_B остается постоянной и составляет 1.85 эВ. Постоянство E_g пленок *nc*-Si_B объясняется свойствами полимера на поверхности наночастиц Si, более эффективной блокировкой проникновения кислорода из окружающей атмосферы при отжиге до 400°C, чем в случае полимера в пленках *nc*-Si_A. Температурные зависимости проводимости (темновая и с фотовозбуждением) пленок *nc*-Si_A с хорошей точностью аппроксимируются двумя экспоненциальными функциями активационного типа, причем темновые энергии активации составляют ~ 0.75 и 0.1 эВ соответственно. Проводимость пленок *nc*-Si_A заметно уменьшается при воздействии на образцы излучением с длинами волн 460–470 нм. Температурные зависимости проводимости пленок *nc*-Si_B с хорошей точностью аппроксимируются экспоненциальными функциями активационного вида с энергиями активации 0.73 (темновая) и 0.59 эВ (с фотовозбуждением). В отличие от пленок *nc*-Si_A фотопроводимость пленок *nc*-Si_B увеличивается более чем в 4 раза относительно темновой при аналогичном освещении. Пленки *nc*-Si_B являются фотоактивными, сэндвич-подобные структуры Al/*nc*-Si_B/Al могут генерировать эдс. Темновая проводимость и фотопроводимость пленок *nc*-Si_A в диапазоне напряжений $V \geq 2$ В определяются двухцентровым эффектом Пула–Френкеля; концентрация центров, влияющих на проводимость Пула–Френкеля составляет $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В пленках *nc*-Si_B в диапазоне напряжений 2–5 В электронный транспорт определяется токами, ограниченными пространственным зарядом (SCLC), а при больших напряжениях — двухцентровым эффектом Пула–Френкеля. Концентрация ловушек, дающих вклад в SCLC, составляет $\sim 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Концентрация центров Пула–Френкеля, влияющих на проводимость, уменьшается по активационному закону с энергией активации 0.7 эВ от $3 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ с уменьшением температуры 120–40°C.

DOI: 10.21883/FTP.2019.04.47458.8986

1. Введение

Нанокристаллические частицы кремния (*nc*-Si) находят большое применение в тонкопленочной электронике, в частности при создании конструктивных элементов полевых транзисторов (field-effect transistors) [1], солнечных батарей [2] и варисторов [3,4]. Кроме того в настоящее время проводятся интенсивные исследования с целью применения подобных наночастиц в качестве биосенсоров [5], биомаркеров [6] и наноносителей лекарств (drug nanocarriers) [7].

Важным условием, которое должно выполняться в наночастицах Si и соответственно в пленках *nc*-Si яв-

ляется стабильность их оптических и электрических характеристик. Наночастицы малых диаметров ($d \lesssim 20$ нм) характеризуются высоким соотношением площади их поверхности к объему, поэтому поверхность наночастиц играет чрезвычайно большую роль как в оптических, так и в электрических характеристиках. Проблемой, характерной для наночастиц Si является окисление их поверхности в кислородосодержащей атмосфере. Для ее решения, например, можно покрывать поверхность *nc*-Si тонким слоем проводящего или непроводящего полимера или же формировать композиты, в которых *nc*-Si погружены в полимерную матрицу. При этом не только решаются задача защиты поверхности *nc*-Si от

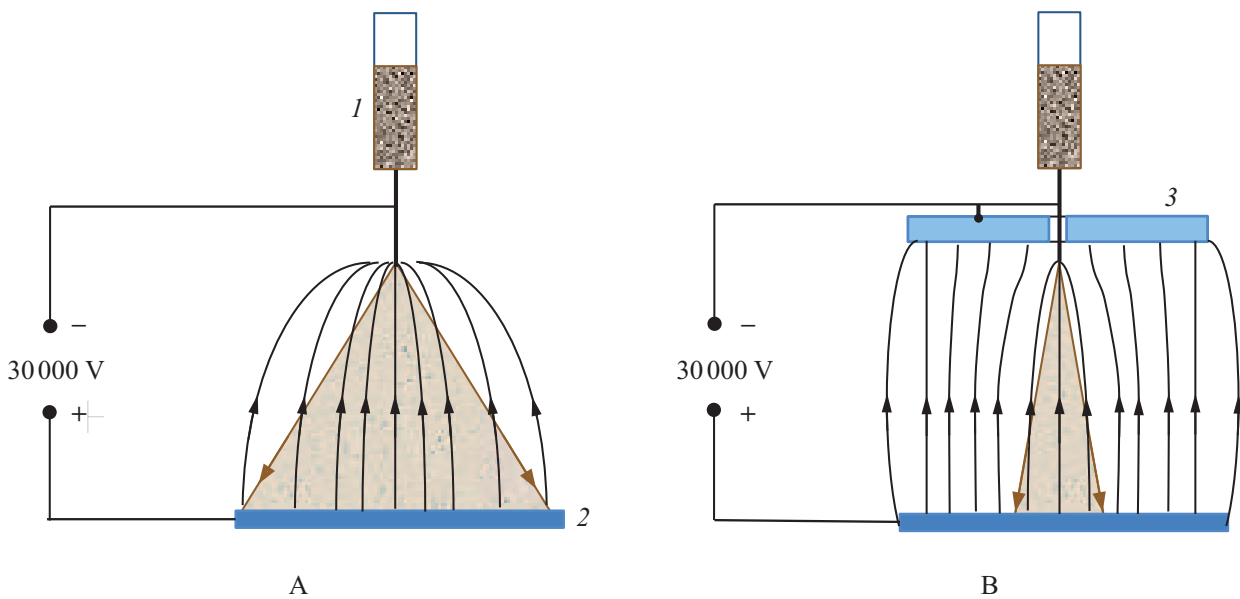


Рис. 1. Схема высоковольтного электронапыления пленок на твердые подложки из зольей *nc-Si* в этаноле без фокусирующего кольца (А) и с фокусирующим кольцом (В). 1 — шприц с зольей *nc-Si*, 2 — подложка, 3 — фокусирующее кольцо. Показаны силовые линии электрического поля.

окисления, но и прорабатываются такие аспекты, как создание проводящей среды с высокой подвижностью носителей заряда, сопрягающей наночастицы [8,9], создание проводящей среды с высокой механической прочностью, что актуально для анодов литий-ионных батарей на основе наночастиц кремния [10]. Также функционализация поверхности *nc-Si* полимерами позволяет решить проблему биосовместимости для использования *nc-Si* в качестве биомаркеров или нанодоставщиков лекарств (drug delivery applications) [11].

Существует большое число публикаций (см., например, [12]), в которых описываются химические и физические методы создания композитов полимер/наночастица и которые мы не будем здесь рассматривать. В этой статье мы впервые сообщаем о контролируемом покрытии поверхности наночастиц Si полимером, полученным при полимеризации этанола в плазме высоковольтного коронного разряда, используемого для нанесения *nc-Si* на твердые подложки.

2. Экспериментальные методы

2.1. Метод нанесения пленок *nc-Si*

В эксперименте использовались наночастицы Si, синтезированные при пиролизе силана (SiH_4) под действием излучения CO_2 -лазера, процедура синтеза и характеристики *nc-Si* описаны в [13]. Средние размеры *nc-Si* составляют 15 нм, причем ядро наночастицы является кристаллическим, а ее поверхность представляет собой SiO_x ($0 \leq x \leq 2$). Характерной особенностью синтезированных наночастиц является наличие у них заметного отрицательного электрического заряда. Наночастицы

растворялись в этиловом спирте и центрифугировались при ускорении $2000g$ в течение 1 ч, для того чтобы осадить агломераты. В результате получались коллоидные растворы (золи), в которых наночастицы Si могли неограниченное время находиться без осаждения. Для нанесения пленок *nc-Si* на твердые подложки использовался метод высоковольтного распыления зольей. Метод заключается в том, что золь *nc-Si* заправляется в шприц, внутренний диаметр иглы которого составляет 300 мкм. Затем шприц с золью помещается вертикально в кварцевый цилиндр над подложкой и между иглой шприца и подложкой создается разность потенциалов $3 \cdot 10^4$ В так, что потенциал подложки оказывается больше потенциала иглы. Между иглой и подложкой формируется поток очень мелких капель этанола, содержащих *nc-Si*. Кварцевый цилиндр служит для ограничения разлета капель в окружающее пространство, кроме того в его верхней крышке сделан специальный канал для продувки азотом, что препятствует процессу окисления наночастиц атмосферным кислородом. Еще одной важной деталью установки является металлическое кольцо, которое имеет такой же потенциал, как игла, и располагается параллельно подложке на регулируемом от нее расстоянии, коаксиально игле. Это кольцо выполняет функцию электростатической фокусировки потока капель золя и в дальнейшем мы будем пользоваться термином фокусирующее кольцо. Подложка, на которую падает поток капель этанола с наночастицами Si, располагается на металлическом электроде, несущем положительный потенциал, и может быть диэлектрической, если ее толщина < 3 мм. Кроме того электрод, как и подложка, может нагреваться до 300°C ; подбирая

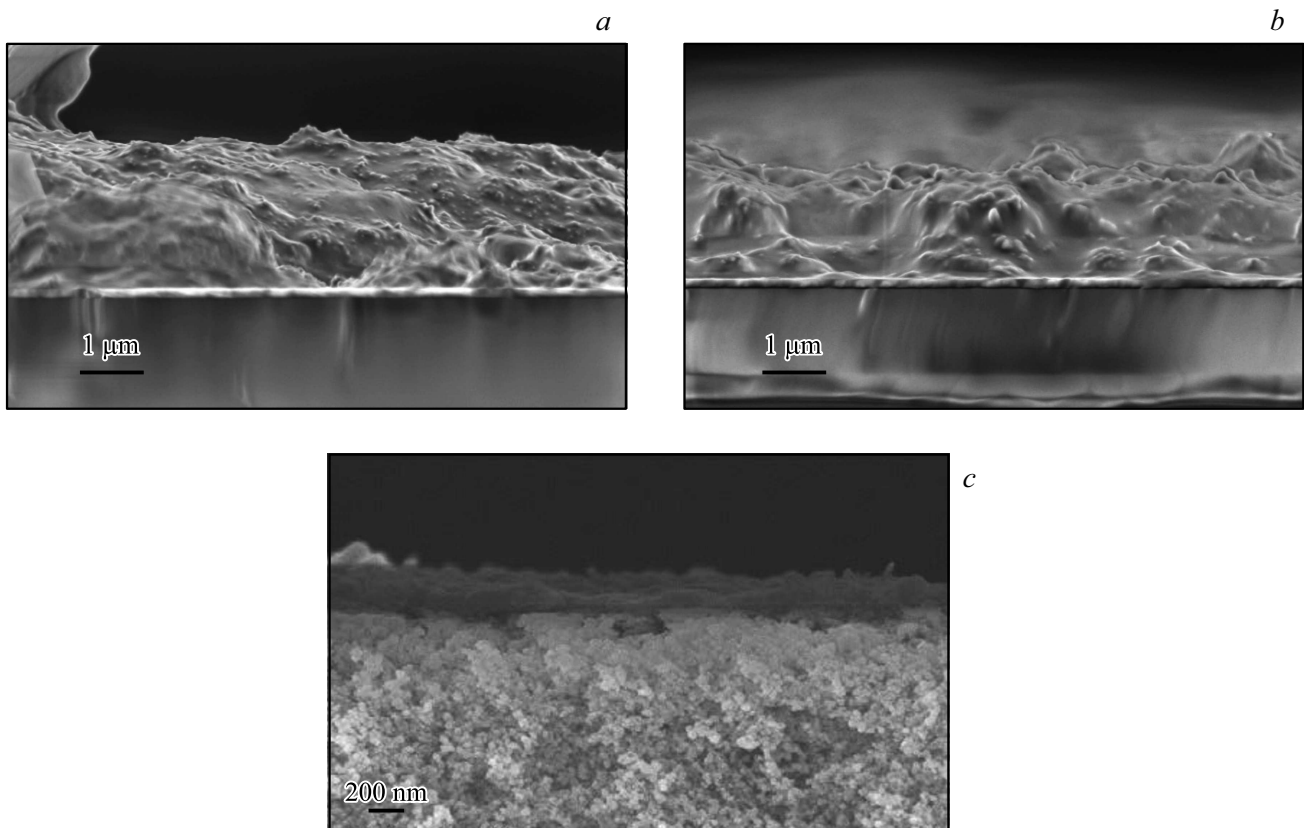


Рис. 2. СЭМ-изображения пленок *nc*-Si на стеклянной подложке, полученных высоковольтным электронапылением: *a* — фокусирующее кольцо отсутствует, *b* — при наличии кольца, фокусирующего электрическое поле. *c* — СЭМ-изображение пленки, нанесенной на подложку из аналогичных наночастиц Si посредством центробежного осаждения с ускорением 2000g.

температуру подложки, можно регулировать скорость испарения капель этанола и соответственно параметры формируемой пленки *nc*-Si. В результате такого высоковольтного электронапыления мы можем получать достаточно плотные пленки *nc*-Si контролируемой толщины, как на диэлектрических подложках, так и на проводящих контактах. Схема установки приведена на рис. 1.

2.2. Контроль параметров пленок *nc*-Si и сандвич-подобных структур

Толщины пленок измерялись степ-профилометром Talystep (Taylor-Hobbsen). Морфология пленок изучалась по изображениям, получаемым в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ-изображения), скола подложки с пленкой.

Пленки *nc*-Si также характеризовались по спектрам поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях, которые регистрировались спектрометром „Cary 50“ (Varian).

Для измерения электрических характеристик формировались сандвич-подобные структуры, в которых сначала на стеклянную подложку в вакууме напылялся алюминиевый электрод, затем посредством высоковольтного электронапыления наносилась пленка *nc*-Si,

на которую впоследствии в вакууме наносился верхний алюминиевый электрод, — структуры Al/*nc*-Si/Al. Пленки *nc*-Si наносилась на подложку либо в атмосфере лабораторного воздуха, либо в атмосфере чистого азота, *nc*-Si_{air} и *nc*-Si соответственно. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур измерялись в диапазоне температур 20–150°C, для регистрации ВАХ использовался потенциостат-гальваностат „Элинс“ Р-20Х. Также измерялись активационные характеристики структур, для получения которых использовался высокоомный 24-битный цифровой вольтметр фирмы „Эконикс“.

Отметим здесь важное обстоятельство: в соответствии с результатами наших более ранних исследований [14] верхний электрод структур Al/*nc*-Si/Al является нанопористым и может, как мембрана, пропускать молекулы кислорода, азота и воды. Кроме того он способен пропускать некоторое количество падающего на него света, поэтому мы могли изучать также процессы, связанные с фотовозбуждением пленок *nc*-Si.

Фотовозбуждение осуществлялось с помощью излучения в диапазоне 460–470 нм, генерируемого светодиодом. Интенсивность света составляла на верхней поверхности структуры 0.02 Вт/см² (диаметр светового пятна 4 см).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Анализ пленок *nc-Si* методом сканирующей электронной микроскопии

На рис. 2 приведены СЭМ-изображения пленок *nc-Si*, нанесенных на стеклянную подложку методом высоковольтного электронапыления без фокусирующего кольца (рис. 2, *a*) и с фокусирующим кольцом (рис. 2, *b*). На обоих изображениях просматриваются частицы *nc-Si*, покрытые слоем какого-то вещества, получившегося в результате воздействия на золь, содержащий эти наночастицы, плазмы высоковольтного коронного разряда. Мы предполагаем, что данное вещество является полимером, формирующимся при взаимодействии капле этанола с плазмой. Это предположение основано на результатах работы [15], в которой показано, что при взаимодействии капле бутанола с плазмой коронного разряда, характеристики которого близки к характеристикам разряда, используемого в данной работе, происходит фрагментация молекул бутанола и последующее образование полимера. Качественно морфология пленок на рис. 2, *a, b* идентична, однако в дальнейшем мы покажем, что свойства полимера, покрывающего наночастицы, сильно зависят от геометрии и напряженности электрического поля, существующего в области потока капле этанола, содержащих наночастицы Si. Как легко понять из рис. 1, характер фокусировки электрического поля и соответственно его напряженность в области потока существенно изменяются при изменении положения фокусирующего кольца относительно иглы шприца. Таким образом, мы можем получать композитные пленки *nc-Si*/полимер с параметрами, изменяющимися в широком диапазоне.

3.2. Спектры поглощения пленок *nc-Si* в видимой и ультрафиолетовой областях спектра

Пленки *nc-Si*, напыленные без фокусирующего кольца и с фокусирующим кольцом, мы будем обозначать *nc-Si_A* и *nc-Si_B* соответственно. В этом разделе мы анализируем спектры поглощения пленок *nc-Si_A* и *nc-Si_B*, представленные в координатах $(\alpha E)^{1/2} - E$, где $E = hv$ — энергия фотона, α — коэффициент поглощения. Такой выбор координат обусловлен тем, что в наночастицах малого размера и в аморфных средах при оптических переходах не выполняется правило отбора по волновому числу, поэтому в непрямозонном полупроводнике, каким является Si, для вычисления коэффициента поглощения можно использовать формулу, как для прямого разрешенного перехода: $\alpha = (B/hv)(hv - E_g)^2$. Здесь предполагается, что совместная плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости определяется параболическим законом, $g(E) \propto E^{1/2}$. В этом случае пересечение линии,

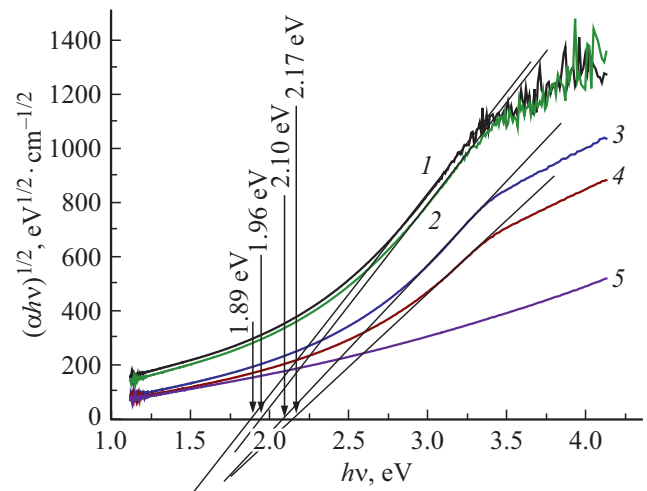


Рис. 3. Спектры поглощения пленки *nc-Si_A* в зависимости от энергии фотонов после ступенчатого предварительного отжига пленки при температурах 25 (1), 200 (2), 300 (3), 400 (4), 500 °C (5).

аппроксимирующей линейный участок спектра в координатах рис. 3 с осью абсцисс будет показывать оптическую ширину запрещенной зоны E_g [16]. Спектры поглощения пленки *nc-Si_A* в координатах $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$, измеренные при комнатной температуре, но после последовательного ступенчатого предварительного отжига в воздушной атмосфере при температурах 100, 200, 300, 400 и 500 °C, приведены на рис. 3. Длительность отжига на каждой стадии составляла 30 мин. Из рисунка видно, что энергия, при которой происходит пересечение с осью hv , возрастает с увеличением температуры предварительного отжига от 1.89 эВ для комнатной температуры до 2.17 эВ для 400 °C. На экспериментальной зависимости, полученной после предварительного отжига пленки при температуре 500 °C, прямолинейный участок отсутствует. Аналогичная процедура регистрации спектров при различных температурах предварительного нагрева была проведена и для пленки *nc-Si_B*.

Величины запрещенной зоны, определенные по описанной методике для пленок *nc-Si_A* и *nc-Si_B*, приведены на рис. 4.

На рис. 4 показано увеличение оптической ширины запрещенной зоны E_g пленки *nc-Si_A* с ростом температуры предварительного отжига от 1.89 до 2.17 эВ. Прежде чем анализировать этот факт, отметим, что исследованные наночастицы Si имеют средний диаметр 15 нм и поэтому в них не должен проявляться эффект квантового ограничения. Кроме того, согласно [17], данные наночастицы состоят из кристаллического ядра и аморфной оболочки SiO_x ($x \leq 2$). Следовательно, если бы запрещенная зона пленки *nc-Si* определялась кристаллическими ядрами наночастиц, ее величина должна была быть близкой к значению 1.12 эВ. В нашем же случае $E_g = 1.89$ эВ для неотожженных наночастиц.

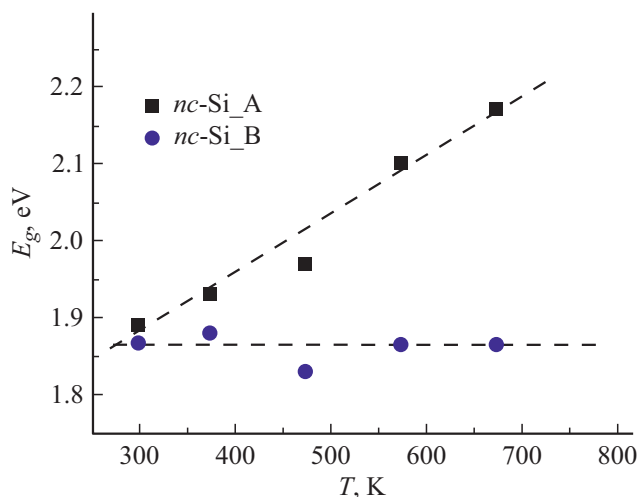


Рис. 4. Зависимость оптической запрещенной зоны пленок *nc-Si_A* и *nc-Si_B* от температуры предварительного нагрева. Штриховые линии приведены для наглядности.

Это означает, что ширина запрещенной зоны пленки *nc-Si_A* определяется аморфной поверхностью наночастиц и для неотожженных *nc-Si* близка к значениям оптической щели, характерным для аморфного кремния (*a-Si:H*) [16]. Увеличение E_g пленки *nc-Si_A* с ростом температуры предварительного отжига показывает, что свойства поверхности наночастиц Si в такой пленке в значительной степени зависят от взаимодействия с окружающей воздушной атмосферой, в отличие от наночастиц в пленке *nc-Si_B*, величина E_g которой практически не зависит от температуры предварительного отжига и составляет ~ 1.85 эВ. Мы предполагаем, что полимер, находящийся на поверхности наночастиц Si в пленках *nc-Si_B*, блокирует проникновение к их поверхности молекул кислорода из окружающей атмосферы при отжиге до температур 400°C более эффективно, чем полимер в пленках *nc-Si_A*.

3.3. Температурная зависимость проводимости пленок *nc-Si*

В дальнейшем изложении мы будем анализировать только характеристики пленок *nc-Si*, нанесенных на подложки в атмосфере чистого азота, поэтому для краткости будем пользоваться обозначениями *nc-Si_A* и *nc-Si_B*.

Проводимость структур *Al/nc-Si_A/Al* и *Al/nc-Si_B/Al* в зависимости от обратной температуры, измеренная при внешнем напряжении 1 В, приведена на рис. 5. Температурные зависимости фотопроводимости пленок *nc-Si_A* и *nc-Si_B* измерялись при освещении структур в области длин волн 460–470 нм при интенсивности излучения на поверхности 20 мВт/см^2 (средняя энергия фотона в полосе излучения 2.7 эВ). Анализ экспериментальных зависимостей показывает, что для аппроксимации темновой и фотопроводимости пленок

nc-Si_A и для темновой проводимости пленок *nc-Si_B* требуются функции вида $\sigma = \sigma_{01}e^{(\Delta E_1/kT)} + \sigma_{02}e^{(\Delta E_2/kT)}$. Необходимость такой аппроксимации возникает в том случае, когда проводимость в полупроводнике определяется не только тепловым возбуждением носителей из валентной зоны в зону проводимости, но также и электронным транспортом посредством ловушек, уровни энергии которых расположены в запрещенной зоне. В этом случае $\Delta E_1 = E_c - E_F$ и $\Delta E_2 \approx E_{tr} - E_F$. Здесь E_c — положение дна зоны проводимости, E_F — положение уровня Ферми, E_{tr} — энергия, соответствующая положению уровня ловушек в запрещенной зоне, который дает основной вклад в прыжковую проводимость по локализованным состояниям [16,18–20].

Особо отметим работы [19,20], в которых обосновывается доминирование уровня E_{tr} в процессе транспорта зарядов в органических неупорядоченных полупроводниках. Для аппроксимации же температурной зависимости фотопроводимости пленок *nc-Si_B* достаточно одноэкспоненциальной функции $\sigma = \sigma_0 e^{(\Delta E/kT)}$. На рис. 5 приводится также температурная зависимость темновой проводимости структуры *Al/Polymer/Al*. В этой структуре полимерная пленка была сформирована при электронапылении чистого этанола с использованием фокусирующего кольца в атмосфере азота. Так же как фотопроводимость композитной структуры *Al/nc-Si_B/Al*, темновая проводимость чисто полимерной пленки во всем диапазоне температур измерения может быть аппроксимирована одноэкспоненциальной функцией.

Числовые значения величин $E_c - E_F$ и $E_{tr} - E_F$ для пленок *nc-Si_A* и *nc-Si_B* приведены в табл. 1. Из таблицы следует, что в обеих неосвещенных пленках уровень Ферми находится ниже дна зоны проводимости пример-

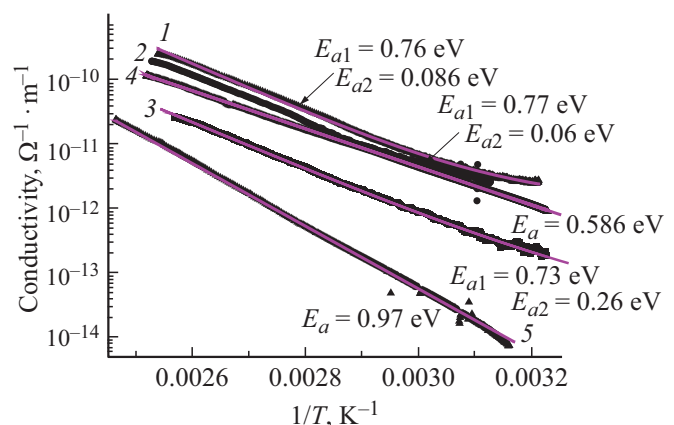


Рис. 5. Зависимости от обратной температуры темновой проводимости (1, 3) и фотопроводимости (2, 4) пленок *nc-Si_A* (1, 2) и *nc-Si_B* (3, 4). Освещение с длинами волн 460–470 нм при интенсивности на поверхности 20 мВт/см^2 . 5 — проводимость полимерной пленки, сформированной на подложке при полимеризации в коронном разряде паров этанола. Сплошные линии — аппроксимации экспериментальных кривых.

Таблица 1. Значения $E_c - E_F$ и $E_{tr} - E_F$ в темноте (dark) и при освещении (photo)

Образец	$E_c - E_F$, эВ	$E_{tr} - E_F$, эВ
<i>nc</i> -Si_A (dark)	0.76	0.086
<i>nc</i> -Si_A (photo)	0.76	0.06
<i>nc</i> -Si_B (dark)	0.73	0.26
<i>nc</i> -Si_B (photo)	0.59	—
Poly_B (dark)	0.97	—

но на 0.75 эВ. Эта величина практически совпадает с положением уровня Ферми по результатам измерений в большом количестве образцов аморфного кремния [16]. Однако, если освещение пленки *nc*-Si_A не вызывает заметного изменения положения уровня Ферми, то в пленке *nc*-Si_B аналогичное освещение приводит к повышению положения этого уровня относительно дна зоны проводимости на 0.14 эВ.

В соответствии с данными табл. 1, транспортный уровень в пленке *nc*-Si_A находится на расстоянии ~ 0.1 эВ над уровнем Ферми и слабо зависит от фотовозбуждения образца. В пленке *nc*-Si_B транспортный уровень, который в неосвещенном образце расположен выше уровня Ферми на 0.26 эВ, при фотовозбуждении перестает оказывать влияние на проводимость.

Из сопоставления экспериментальных кривых I и 2 на рис. 5 видно, что фотовозбуждение пленки *nc*-Si_A приводит к уменьшению ее проводимости. В то же время фотопроводимость пленки *nc*-Si_B значительно увеличивается относительно темновой при аналогичном освещении (см. кривые 3 и 4).

3.4. Вольт-амперные характеристики структур Al/*nc*-Si/Al

3.4.1. Структуры Al/*nc*-Si/Al. В этом разделе мы сначала рассмотрим характеристики пленок, напыленных на подложку в присутствии фокусирующего кольца, т.е. характеристики пленок *nc*-Si_B.

На рис. 6 приведены ВАХ, зарегистрированные при темновом сканировании (кривая 1) и при сканировании в условиях освещения структуры Al/*nc*-Si/Al, аналогичных рассмотренным в предыдущих разделах (кривая 2)).

Из сравнения экспериментальных кривых следует, что ток через структуру Al/*nc*-Si/Al заметно возрастает при ее освещении. На вставке к рис. 6 приведены ВАХ в координатах $\lg I - \lg V$ и там же показаны аппроксимации при обратном сканировании (backward sweep) напряжения, приложенного к образцу, т.е. когда его величина ступенчато уменьшается. Это связано с тем, что при прямом сканировании (forward sweep) в области положительных напряжений на экспериментальной ВАХ появляется промежуточный максимум (на рисунке показан вертикальной стрелкой), который мы связываем с процессом окисления одной из составляющих композита

nc-Si/полимер. По этой причине аппроксимация прямого участка ВАХ связана с большими погрешностями, нежели обратного.

Обнаружено, что ВАХ $I(V)$ структур Al/*nc*-Si/Al хорошо аппроксимируется в диапазоне напряжений 0–7 В функцией

$$I = \alpha V + \beta V^m + \gamma \exp(\xi V), \quad m \geq 2. \quad (1)$$

Первое слагаемое в аппроксимирующей функции является доминирующим при напряжениях < 1 В и соответствует омическому характеру проводимости. Слагаемое вида βV^m преобладает в диапазоне напряжений $2 \leq V \leq 5$ В и соответствует току, ограниченному пространственным зарядом, возникающим в образце (space-charge-limited current SCLC). Режим SCLC возникает в том случае, когда в образце присутствует большая концентрация электронов, захваченных в ловушки, которые вследствие теплового возбуждения могут возвращаться в зону проводимости.

Пленки из наночастиц Si без полимерного покрытия обнаруживают слабую электронную проводимость [13], поэтому в дальнейшем анализе мы будем полагать, что ловушки в пленках *nc*-Si_B имеют донорный характер и расположены под дном зоны проводимости.

Если режим SCLC в присутствии ловушек в полупроводнике реализуется при выполнении условий: 1) концентрация свободных носителей заряда меньше концентрации носителей, захваченных на ловушки, 2) плотность состояний ловушек в запрещенной зоне распределена по энергиям по квазиэкспоненциальному

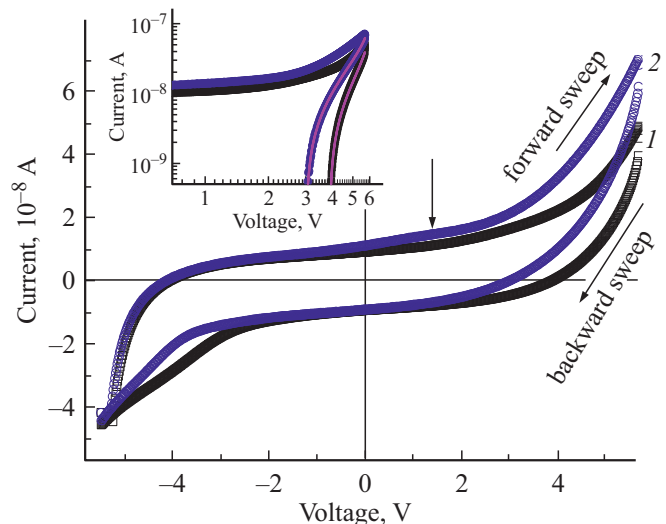


Рис. 6. ВАХ пленок *nc*-Si_B при комнатной температуре: 1 — темновые, 2 — при освещении с длинами волн 460–470 нм и интенсивности на поверхности 20 мВт/см² (средняя энергия фотона в полосе излучения 2.7 эВ). Скорость сканирования 20 мВ/с. На вставке: ВАХ в двойном логарифмическом масштабе, сплошные линии — аналитические аппроксимации экспериментальных кривых.

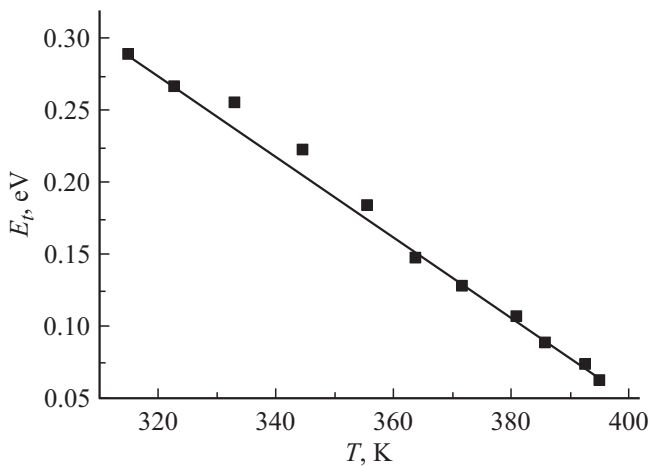


Рис. 7. Величины характеристической энергии в экспоненциальном распределении ловушек в пленках *nc-Si_B* в зависимости от температуры. Сплошная линия — $E_t(T) = 1.17 - 0.0028T$.

закону $g_t(E) = (H_t/kT_t) \exp(-(E_c - E)/kT_t)$ (H_t — полная концентрация ловушек, T_t — характеристическая температура этого распределения, соответствующая характеристической энергии $E_t = kT_t$), то плотность тока будет определяться следующим выражением [21,22]:

$$J(V) = N_c \mu_n e^{(1-\ell)} \left[\frac{\epsilon_0 \epsilon_s \ell}{H_t (\ell + 1)} \right]^\ell \left[\frac{2\ell + 1}{\ell + 1} \right]^{(\ell+1)} \frac{V^{(\ell+1)}}{d^{(2\ell+1)}}. \quad (2)$$

Здесь N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости вблизи ее дна, μ — подвижность носителей заряда, ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника, d — толщина пленки *nc-Si*, e — элементарный заряд. В формуле (2) величина $\ell = T_t/T = m - 1$ определяется степенью в зависимости $J(V) \propto V^m$.

Соотношение (2) вместе с омической компонентой было использовано для аппроксимации экспериментальных ВАХ, зарегистрированных в структуре Al/*nc-Si_B*/Al в диапазоне температур 40–130°C. Из полученных аппроксимаций и из уравнения (2) были определены величины $\ell(T)$ и соответствующие характеристические температуры и энергии.

На рис. 7 приведены величины характеристических энергий E_t в зависимости от температуры образца. Из рисунка видно, что в неосвещенном образце величина характеристической энергии уменьшается от 0.3 до 0.05 эВ с ростом температуры от 310 до 390 К, причем температурная зависимость линейна. Этот результат означает, что плотность состояний ловушек в композитах *nc-Si*/полимер является зависящей от температуры образца, в отличие, например, от аморфного кремния [23,24]. Вероятной причиной может быть то, что исследуемая среда является двухкомпонентной с большим соотношением поверхность/объем, поэтому на интерфейсе *nc-Si*/полимер возможно такое взаимодей-

ствие граничных атомов, которое способствует изменению суммарной концентрации ловушек при изменяющейся температуре образца.

Уравнение (2) может быть записано в аррениусовской форме [22,23]:

$$J(V) = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu N_c e V}{d} \right) f(\ell) \exp \left[-\frac{T_t}{T} \ln \left(\frac{H_t d^2}{2\epsilon_0 \epsilon_s V} \right) \right]. \quad (3)$$

Здесь $f(\ell) = (1/2)[(2\ell + 1)/(\ell + 1)]^{\ell+1} [\ell/(\ell + 1)]^\ell$, и в [22] показано, что для $\ell \geq 2$ $f(\ell) \approx 0.5$.

Из уравнения (3) следует, что энергия активации определяется выражением

$$E_a = E_t \ln \left(\frac{e H_t d^2}{2\epsilon_0 \epsilon_s V} \right). \quad (4)$$

Из этого выражения видно, что энергия активации зависит от приложенного напряжения и соответственно существует напряжение (crossover voltage) при котором $E_a = 0$. Это напряжение определяется формулой

$$V_c = \frac{e H_t d^2}{2\epsilon_0 \epsilon_s}. \quad (5)$$

Физический смысл (5) заключается в том, что при этом напряжении плотность тока не зависит от температуры; другими словами, при $V = V_c$ все зависимости $J(V, T)$ должны пересечься в одной точке. Таким образом, зная величину V_c и параметры пленки ϵ_s и d , можно определить полную концентрацию ловушек: $H_t = (2\epsilon_0 \epsilon_s V_c)/(ed^2)$.

На рис. 8 приведены экспериментальные ВАХ, измеренные при различных указанных выше температурах и их аналитические аппроксимации. Видно, что $V_c \approx 8$ В.

Толщина пленок *nc-Si* использовавшихся для получения ВАХ, составляла ~ 500 нм, величину диэлектрической проницаемости ϵ_s пленок *nc-Si* мы приняли

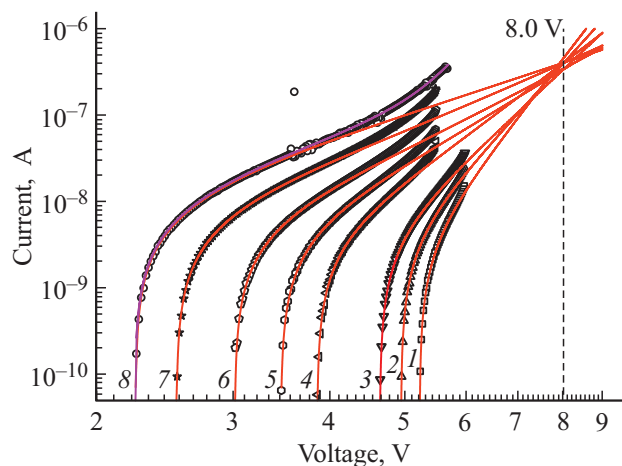


Рис. 8. Темновые ВАХ пленок *nc-Si_B* и их аналитические аппроксимации при температурах: 42 (1), 60 (2), 71 (3), 82 (4), 90 (5), 98 (6), 108 (7) и 119°C (8). Для кривой 8 также показана полная аппроксимация с учетом слагаемых $\gamma \cdot \exp(\xi \cdot V)$.

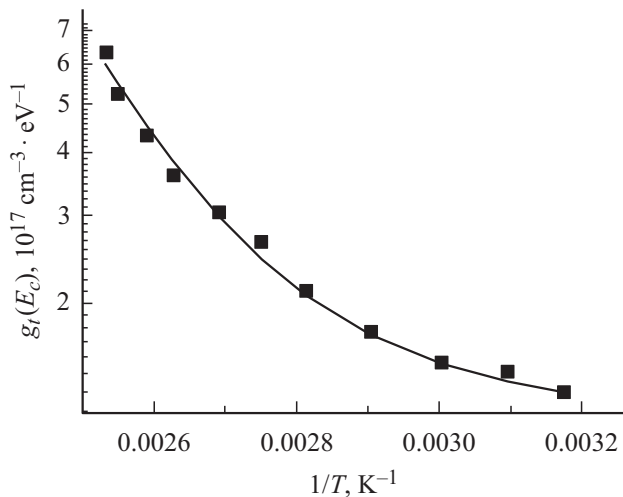


Рис. 9. Зависимость от обратной температуры плотности состояний ловушек вблизи дна зоны проводимости пленок *nc-Si_B* (точки). Сплошная линия — аппроксимация $g_t(E_c) = g_1 \exp(-E_{a1}/kT) + g_2 \exp(-E_{a2}/kT)$, $E_{a1} = 0.58$ эВ, $E_{a2} = 0.02$ эВ.

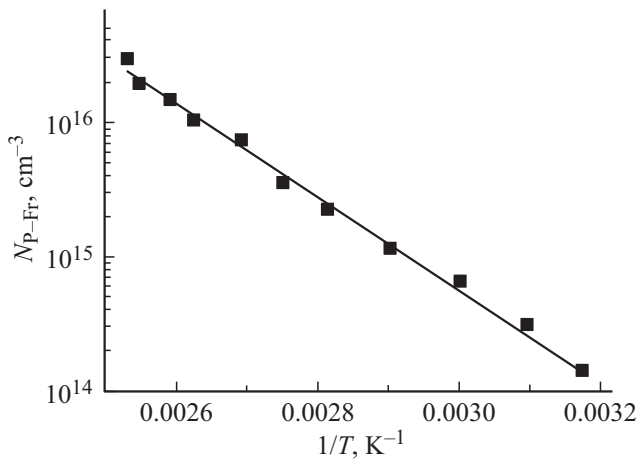


Рис. 10. Концентрация центров, влияющих на темновую проводимость пленок *nc-Si_B* в режиме Пула–Френкеля, в зависимости от обратной температуры. Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных величин, $N_{P-Fr} = 1.5 \cdot 10^{25} \exp(E_a/kT)$, $E_a = 0.7$ эВ.

равной 11. С учетом этих значений величина полной концентрации ловушек H_t в пленке *nc-Si_B* составляет $3.9 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, или $3.9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Измеренная величина H_t существенно меньше значений, полученных для наночастиц аморфного Si в [23], и величины $H_t = 2.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, измеренной в тонких пленках (толщина 300 нм) из наночастиц Si диаметром 8 нм [24].

С учетом измеренной величины H_t и ранее определенной зависимости характеристической энергии E_t от температуры образца (см. рис. 7) вычислена температурная зависимость плотности состояний ловушек вблизи дна зоны проводимости $g_t(E_c)$ (рис. 9).

Температурные зависимости величин E_t и $g_t(E_c)$, приведенные на рис. 7 и 9, показывают, что с увеличением температуры образца максимальные значения в экспоненциальном распределении состояний ловушек в композите *nc-Si/полимер* вблизи дна зоны проводимости возрастают, однако ширина распределения $g_t(E)$ при этом становится меньше. В этой связи отметим здесь работу [25], в которой сообщается о зависимости формы распределения $g_t(E)$ в аморфном кремнии от условий нанесения в тлеющем разряде.

При аппроксимации экспериментальных ВАХ анализировался также диапазон напряжений $V \geq (3.5-5.5)$ В. В этом диапазоне хорошей аппроксимацией были функции вида: $I(V) \propto \gamma \exp(\xi V)$. Ток через полупроводник описывается подобными функциями в том случае, когда он определяется двухцентровым режимом Пула–Френкеля, который подробно будет рассмотрен далее. Здесь мы отметим, что анализ зависимости $I(V)$ определяемой эффектом Пула–Френкеля, позволяет определить концентрацию центров, дающих вклад в электронный транспорт, реализующийся в полупроводнике. На рис. 10 приведена зависимость от обратной температуры концентрации центров Пула–Френкеля N_{P-Fr} в пленке *nc-Si_B*, определяющих темновую проводимость пленки. Из рисунка следует, что температурная зависимость концентрации центров носит активационный характер с энергией активации 0.7 эВ.

Форма ВАХ, проанализированных выше, свойственна электронным элементам, называемым варисторами, и существует заметное число публикаций, в которых описываются варисторные свойства композитов Si/полимер (см., например, [4,26,27]). В этих работах композиты Si/полимер получались смешиванием частиц Si (не обязательно наночастиц) с каким-либо полимером с последующим формированием подходящей структуры. Сравнивая с известными нам публикациями, мы можем утверждать, что впервые сообщаем о формировании композита *nc-Si/полимер* непосредственно в процессе нанесения на подложку пленки из коллоидного раствора наночастиц Si в этаноле. Другими словами, мы сообщаем о перспективной технологии формирования тонкопленочных варисторов на основе композита *nc-Si/полимер*, образующегося при высоковольтном электронапылении на твердую подложку этанольных зольей, содержащих наночастицы Si.

3.4.2. Фотоиндуцированная разность потенциалов в сэндвич-подобных структурах Al/*nc-Si_B*/Al. Обнаружено, что при освещении в наших условиях верхней поверхности структуры Al/*nc-Si_B*/Al на ее электродах возникает разность потенциалов V_0 , величина которой может достигать 0.6 В. Температурная динамика изменения величины V_0 при этом сильно зависит от первоначального состояния структуры.

Если структура Al/*nc-Si_B*/Al не подвергалась длительному (> 30 мин) предварительному нагреву до температур > 120°C, впоследствии величина V_0 увеличивается с ростом температуры. Если же структуру дли-

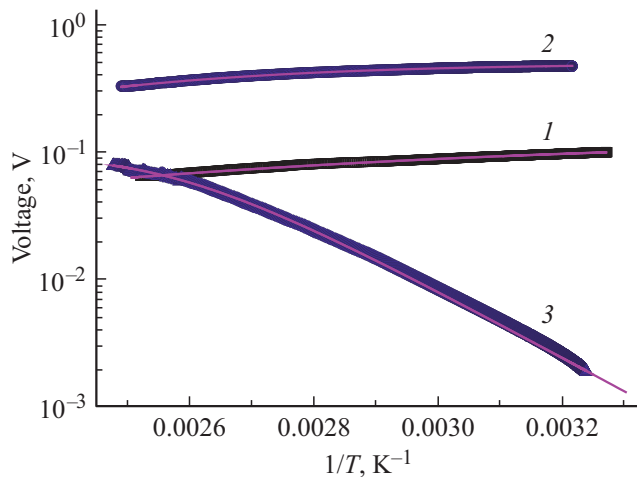


Рис. 11. Зависимость темновой эдс (1) и фотоэдс (2), генерируемой в структуре Al/*nc*-Si_B/Al, от обратной температуры. (3) — температурная зависимость напряжения на внешней нагрузке R_n , подключенной к освещаемой структуре. $R_n = 200$ МОм. Сплошные линии — аналитические аппроксимации, параметры приводятся в тексте.

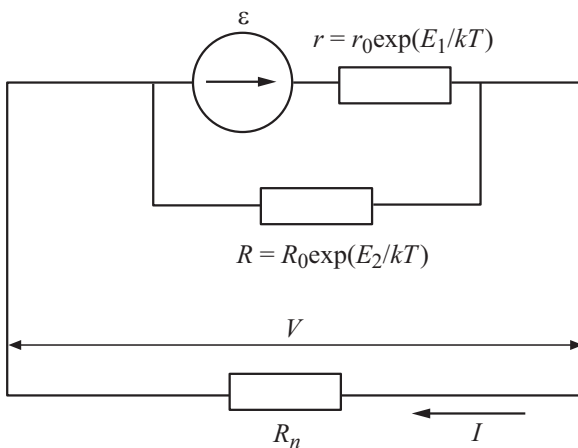


Рис. 12. Схема, соответствующая механизму создания напряжения на внешней нагрузке R_n , соединенной с освещаемой сандвич-подобной структурой Al/*nc*-Si_B/Al.

тельно нагревать при температурах 120°C и выше, при последующем уменьшении температуры генерируемое напряжение будет возрастать, как это видно из рис. 11. На этом рисунке приведены температурные зависимости величин темновой эдс (кривая 1) и фотоэдс (кривая 2) в структуре Al/*nc*-Si_B/Al после предварительного нагревания в течение 1 ч при температуре 130°C. Если же эту структуру соединить с внешним сопротивлением величиной $2 \cdot 10^8$ Ом, то температурная динамика изменения напряжения на структуре изменится на противоположную (кривая 3).

Если структура, нагруженная на внешний резистор, не освещается, происходит быстрое уменьшение напряжения на резисторе и его величина выходит за пределы точности измерительной аппаратуры. Если освещать

верхний электрод структуры Al/*nc*-Si_B/Al, возникает стационарное состояние и на внешней нагрузке выделяется мощность, величина которой при постоянной интенсивности освещения практически не изменяется на протяжении времени, пока действует это фотовозбуждение. Изменение напряжения на внешнем сопротивлении при изменении температуры образца также показано на рис. 11 (кривая 3). Из сопоставления кривых 2 и 3 видно, что величина напряжения на внешнем резисторе, в отличие от фотоэдс, уменьшается с уменьшением температуры образца. Для объяснения этого феномена нами предложена модель, основанная на ранее установленном нами факте, что в пленках *nc*-Si действуют два типа проводимости [28]: электронная и ионная. Ионная проводимость определяется транспортом протонов, образующихся в пленке при взаимодействии молекул воды с поверхностью наночастиц Si.

В соответствии с этим фактом при замыкании структуры на внешнюю нагрузку ток в ней будет определяться двумя параллельными транспортными каналами — электронным и ионным. Один из этих каналов будет приводить к уменьшению эдс (ϵ), и его можно считать каналом утечки. В модели полагается, что проводимость в обоих каналах имеет активационный характер с энергиями активации E_1 и E_2 . Соответственно сопротивления в каналах можно описать соотношениями: $r = r_0 \exp(E_1/kT)$ и $R = R_0 \exp(E_2/kT)$ (см. рис. 12). Если структура не замкнута на внешнее сопротивление, то напряжение на ней будет определяться соотношением

$$V = \frac{\epsilon}{1 + (r_0/R_0) \exp[(E_1 - E_2)/kT]}.$$

Если структура замкнута на внешний резистор R_n , напряжение на резисторе равно

$$V_n = \frac{\epsilon}{1 + (r_0/R_0) \exp[(E_1 - E_2)/kT] + (r_0/R_n) \exp(E_1/kT)}.$$

Формула для V точно аппроксимирует экспериментальную кривую 2, если положить: $r_0/R_0 = 2.5 \cdot 10^3$

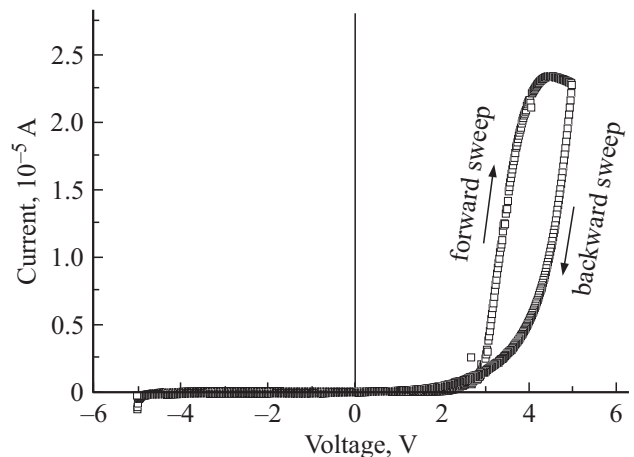


Рис. 13. Темновая ВАХ пленки *nc*-Si_A при температуре 30°C.

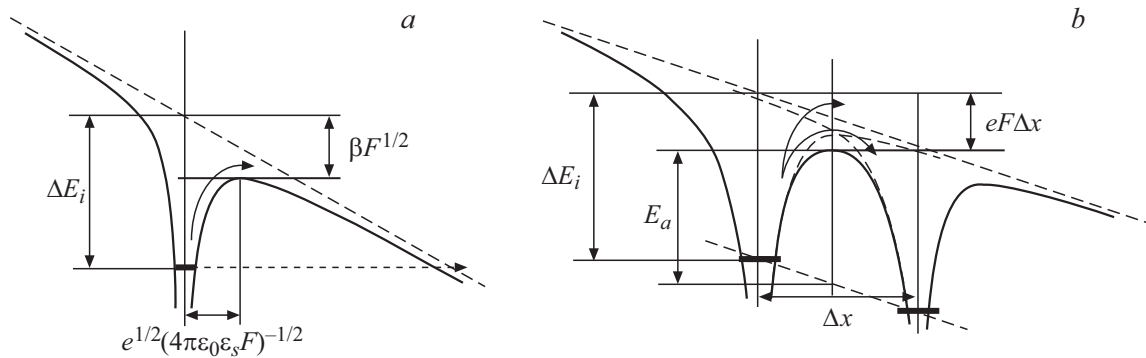


Рис. 14. Диаграммы, иллюстрирующие эффекты Пула–Френкеля: *a* — одноцентровый, *b* — двухцентровый. Напряженность электрического поля F параллельна координатной оси x , Δx — расстояние между центрами двух соседних ловушек вдоль электрических силовых линий.

и $E_1 - E_2 = -0.29$ эВ (см. аппроксимацию кривой 2 на рис. 11). В свою очередь формула для V_n хорошо аппроксимирует кривую 3, если при уже определенных параметрах r_0/R_0 и $E_1 - E_2$ в ней положить $r_0/R_n = 2.7 \cdot 10^{-7}$ и $E_1 = 0.53$ эВ (см. аппроксимацию кривой 3 на рис. 11). Подставляя величину E_1 в разность $E_1 - E_2$, находим $E_2 = 0.82$ эВ. Из соотношений r_0/R_0 и r_0/R_n находим $r_0 = 54$ Ом и $R_0 = 0.02$ Ом. Следовательно, при комнатной температуре ($T = 300$ К) величины r и R равны $3.6 \cdot 10^{10}$ и 10^{12} Ом соответственно.

3.4.3. Структуры Al/nc-Si_A/Al. В отличие от ВАХ пленок, нанесенных на подложку в присутствии фокусирующего кольца, ВАХ пленок nc-Si_A, в процессе электронапыления которых фокусирующее кольцо отсутствовало, обнаруживают сильную несимметричность, указывающую на доминирование проводимости в одном из направлений. Типичная ВАХ пленки nc-Si_A приведена на рис. 13.

Еще одно важное отличие от пленок nc-Si_B заключается в том, что в пленках nc-Si_A не наблюдается режим SCLC, т.е. на экспериментальных ВАХ вплоть до 7 В не существует диапазонов напряжений, где выполнялось бы соотношение $I(V) \propto V_m$. При всех температурах эксперимента точная аппроксимация экспериментальных ВАХ достигалась функциями, соответствующими омическому и экспоненциальному режимам проводимости, подробный анализ которых мы проведем далее.

Стандартно экспоненциальный режим проводимости в присутствии ловушек связывают с эффектом Пула–Френкеля, при этом зависимость вида: $J(F) \propto \exp(\beta F^{1/2}/kT)$ определяется одноцентровым эффектом Пула–Френкеля, а двухцентровый эффект дает зависимость $J(F) \propto \exp(eF\Delta x/kTd)$ [29,30]. Здесь внешнее электрическое поле F действует вдоль координатной оси x , Δx — расстояние между центрами двух соседних локализованных состояний вдоль электрических силовых линий, d — толщина пленки nc-Si.

Физический смысл одноцентрового эффекта Пула–Френкеля определяется уменьшением энергии освобождения электрона $\Delta E_i = \beta F^{1/2}$ [29], находящегося в

одиночной кулоновской потенциальной яме вследствие уменьшения высоты ее стенки в направлении действия внешнего электрического поля напряженности F (см. рис. 14, *a*). Здесь $\beta = (e^3/\pi\epsilon_0\epsilon_s)^{1/2}$ — постоянная Пула–Френкеля.

Если концентрация локализованных состояний в полупроводнике достаточно велика, потенциалы двух соседних ловушек оказывают влияние друг на друга, как это показано на рис. 14, *b*. В этом случае уменьшение энергии освобождения электрона, находящегося в левой ловушке, составляет $eF\Delta x$ [30], где Δx — расстояние между центрами двух соседних локализованных состояний (которые мы будем называть центрами Пула–Френкеля) в направлении, параллельном внешнему электрическому полю.

Обнаружено, что экспериментальные кривые $J(V)$ для образцов Al/nc-Si_A/Al не могут быть аппроксимированы зависимостью, определяемой одноцентровым эффектом Пула–Френкеля, однако функции $J(V)$, соответствующие двухцентровому эффекту, с очень хорошей точностью аппроксимируют все зарегистрированные нами ВАХ. Для аппроксимации экспериментальных ВАХ мы использовали аналитическое соотношение, предложенное в [31,32]:

$$I(V) = 2eSn_e(E_t) \frac{\Delta x}{\tau_0} e^{-\frac{(E_c - E_t)}{kT}} \sinh\left(\frac{e\Delta x}{kTd} V\right). \quad (6)$$

Здесь S — площадь электродов, создающих электрический ток, τ_0 — характеристическое время освобождения электрона (characteristic attempt-to-escape time), составляющее $\sim 10^{-12}$ с [20,33], $n_e(E_t)$ — концентрация электронов в зоне проводимости, которые были освобождены из ловушек (из центров Пула–Френкеля), расположенных на уровне E_t . Концентрация электронов, попавших в ловушки в результате термического возбуждения, определяется соотношением

$$n_e(E_t) = N_t(E_t) e^{-(E_t - E_F)/kT},$$

где $N_t(E_t)$ — концентрация ловушек на уровне E_t .

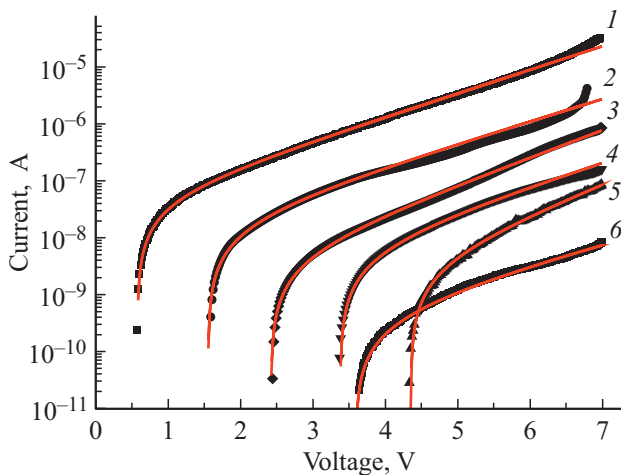


Рис. 15. Экспериментальные темновые ВАХ образца Al/nc-Si_A/Al, зарегистрированные при температурах, °C: 1 — 22 (исходная, перед прогревом образца до 150°C), 2 — 122, 3 — 95, 4 — 72, 5 — 50, 6 — 22°C (конечная). Сплошные линии — аппроксимации с помощью соотношения (8).

Подставив это соотношение в уравнение (6), получим

$$I(V) = 2eSN_t(E_t) \frac{\Delta x}{\tau_0} e^{-\frac{(E_c - E_F)}{kT}} \sinh\left(\frac{e\Delta x}{kTd}V\right). \quad (7)$$

Соотношение (7) позволяет аппроксимировать ВАХ во всем диапазоне напряжений V , приложенных к образцу, включая самые малые, при которых сопротивление образца является омическим. Экспериментальные темновые ВАХ образца Al/nc-Si_A/Al, зарегистрированные при температурах: 122–22°C, и их аппроксимации с помощью соотношения (7) приведены на рис. 15.

В табл. 2 приведены расстояния между двумя соседними центрами Пула–Френкеля Δx , вычисленные из функций, аппроксимирующих экспериментальные ВАХ, и соответствующие этим расстояниям концентрации центров $N_{P-F} = (1/\Delta x)^3$, определяющих эффект Пула–Френкеля. Из данных таблицы видно, что N_{P-F} находится в диапазоне $(2-4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Сравним эту величину с концентрацией наночастиц Si в исследованных пленках. Из наших измерений следует, что плотность пленок nc-Si составляет $\rho_{nc-Si} \approx 0.5 \text{ г/см}^3$, средний диаметр наночастиц $D \approx 20 \text{ нм}$. Следовательно, концентрация наночастиц Si в пленках $n_{nc-Si} = \rho_{nc-Si}/(\rho_{Si} \cdot V_1) = 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Здесь $V_1 \approx D^3/2 = 4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-3}$ — объем одной наночастицы, $\rho_{Si} \approx 2 \text{ г/см}^3$ — плотность кристаллического кремния. Из сопоставления величин n_{nc-Si} и N_{P-F} видно, что в пленках nc-Si_A в среднем на каждую наночастицу Si приходится один центр Пула–Френкеля, причем в пленках nc-Si_B значения N_{P-F} более чем на 2 порядка величины меньше, чем в пленках nc-Si_A.

Из подгоночных функций также вычислена концентрация ловушек N_t , дающих вклад в электрический ток. Как видно из табл. 2, величина $N_t(E_t)$ существенно меньше

N_{P-F} и кроме того зависит от температуры, уменьшаясь с ее ростом от $6 \cdot 10^{16}$ до $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Экспериментальный факт $N_t < N_{P-F}$ означает, что не все центры Пула–Френкеля дают вклад в электрический ток, т.е. не все электроны освобождаются из центров в зону проводимости, но часть электронов может переходить из одного центра в соседний (см. рис. 14, b).

Ранее мы показали, что плотность состояний ловушек в пленках nc-Si_B описывается экспоненциальным законом, при котором число ловушек в единичном диапазоне энергий увеличивается с ростом энергии. Если допустить, что плотность состояний ловушек в пленках nc-Si_A подчиняется такому же закону, то увеличение N_t с уменьшением температуры пленок можно объяснить ростом вклада в эмиссию электронов в зону проводимости из ловушек, находящихся на более высоких уровнях энергии E_t .

При освещении поверхности структур Al/nc-Si_A/Al их электрические параметры деградируют, что, в частности, приводит при заданном напряжении к уменьшению тока, протекающего через образец. На рис. 16 приведены ВАХ такого образца, последовательно измеренные в темноте и затем в моменты времени 2000, 6150 и 10500 с после начала освещения с длиной волны 460 нм (энергия фотона 2.7 эВ), интенсивность излучения, как и в предыдущих разделах, составляла 20 мВт/см². Температура образца при этом практически не изменялась и находилась в интервале 27–30°C.

Зарегистрированные ВАХ также были аппроксимированы функциями вида (7), и параметры аппроксимаций приведены в табл. 3. Из этих данных следует, что расстояние между двумя соседними центрами Пула–Френкеля и соответственно их концентрация N_{P-F} при используемой в эксперименте интенсивности света примерно рав-

Таблица 2. Параметры аппроксимации темновых ВАХ при разных температурах согласно (7)

Температура, °C	$\Delta x, \text{ м}$	$N_{P-F}, \text{ см}^{-3}$	$N_t, \text{ см}^{-3}$
22	$1.3 \cdot 10^{-8}$	$4.3 \cdot 10^{17}$	$5.9 \cdot 10^{16}$
50	$1.8 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{17}$	$2.3 \cdot 10^{16}$
72	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$3.5 \cdot 10^{17}$	$1.1 \cdot 10^{16}$
93	$1.8 \cdot 10^{-8}$	$1.9 \cdot 10^{17}$	$1.9 \cdot 10^{15}$
122	$1.5 \cdot 10^{-8}$	$2.8 \cdot 10^{17}$	$1.5 \cdot 10^{15}$

Таблица 3. Параметры аппроксимации согласно (7)

$t, \text{ с}$	$T, \text{ К}$	$\Delta x, \text{ м}$	$N_{P-F}, \text{ см}^{-3}$	$N_t, \text{ см}^{-3}$
0	301	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$3.4 \cdot 10^{17}$	$3.0 \cdot 10^{18}$
2000	300	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$3.4 \cdot 10^{17}$	$1.0 \cdot 10^{18}$
6150	302	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$3.4 \cdot 10^{17}$	$7.1 \cdot 10^{15}$
10500	303	$1.5 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{17}$	$1.5 \cdot 10^{15}$

Примечание. t — время старта сканирования при постоянном освещении.

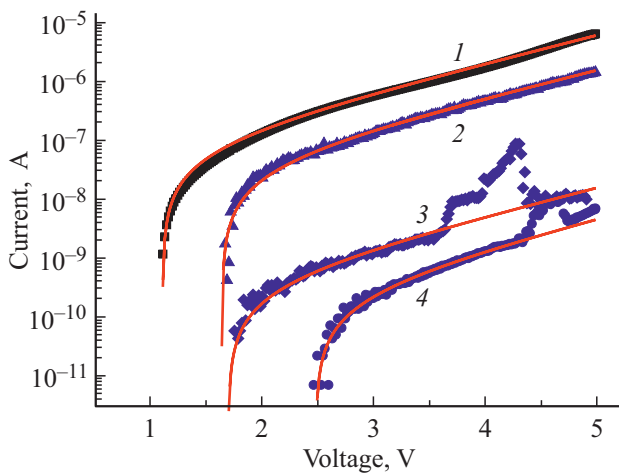


Рис. 16. Экспериментальные ВАХ образца Al/nc-Si_A/Al, зарегистрированные при температурах 27–30°C в темноте (1) и при воздействии излучением с длиной волны 460 нм (энергия фотона 2.7 эВ), с интенсивностью на поверхности 20 мВт/см² (2, 3, 4). Интервалы между стартами при последующих сканированиях составляют 2 100, 6 150 и 10 500 с. Сплошные линии — аппроксимации с помощью соотношения (7).

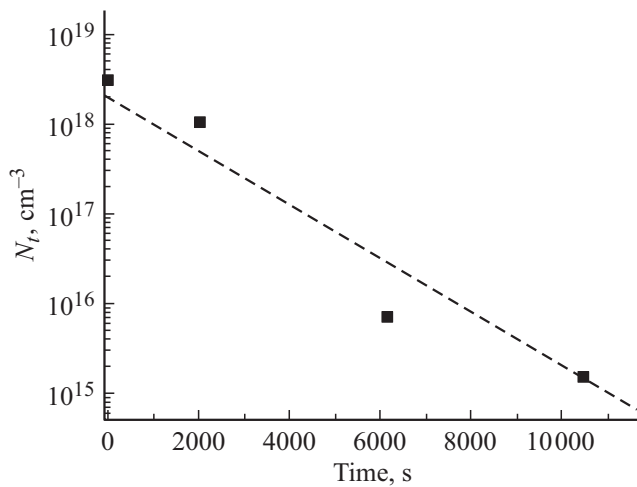


Рис. 17. N_t в зависимости от времени освещения верхней поверхности образца Al/nc-Si_A/Al. Пунктирная линия — зависимость $N_t = 2.0 \cdot 10^{18} \exp(-t/1450)$.

ны темновым значениям, т.е. не зависят от освещения. Экспериментально найденные величины N_{p-f} очень близки к значениям концентрации ловушек (расположенных на расстоянии 0.35–0.6 эВ под дном зоны проводимости), $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, которые дают основной вклад в фотопроводимость в аморфном Si [34]. Из табл. 3 видно, что N_t заметно уменьшается при длительном освещении образца. Так, если в темноте $N_t \approx 3.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, то после ~ 10000 с освещения образца N_t уменьшается до величины $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Временная зависимость N_t в полулогарифмическом масштабе показана на рис. 17.

Из аналитической аппроксимации экспериментальных точек рис. 17 следует, что временная зависимость N_t имеет характер экспоненциального распада $N_t(t) = N_0 \exp(-t/\tau)$ с постоянной времени $\tau = 1450$ с. Подобная временная зависимость N_t наблюдалась в [35,36] и соответствует динамике изменения концентрации занятых электронами мелких ловушек (N_{BT}) в хвосте локализованных состояний зоны проводимости аморфного Si: $\Delta N_{BT}(t) = \Delta N(0) \exp(-t/\tau)^\beta$, $0.5 \leq \beta \leq 1$ (stretched-exponential relaxation). Здесь $\Delta N_{BT}(t)$ — отклонение концентрации N_{BT} от равновесной в момент времени t . В соответствии с [36] времена релаксации в этом соотношении находятся в диапазоне $10^3 - 10^5$ с при температурах 60–110°C.

Подобную динамику в работах [35,36] авторы связывают с диффузией водорода в аморфном Si, приводящей к обрыву связей Si–Si с одновременным уменьшением концентрации электронов, захваченных в мелкие ловушки.

Если воспользоваться этой моделью, уменьшение со временем N_t в исследуемой пленке nc-Si_A связано с увеличением в ней концентрации глубоких ловушек вследствие образования оборванных связей в сетке Si–Si.

Общепринято считать (см., например, [37]), что подобные глубокие дефекты являются эффективными центрами рекомбинации неравновесных фотоэлектронов, и генерация таких дефектов приводит к уменьшению проводимости. Поэтому можно утверждать, что уменьшение фотопроводимости пленки nc-Si_A определяется ростом концентрации глубоких дефектов в наночастице Si при ее освещении с энергией фотона 2.7 эВ.

В a-Si:H явление деградации фотопроводимости при воздействии света называется эффектом Стеблера–Вронского (SWE) [38,39]. Наблюдаемая в пленках nc-Si_A светоиндуцированная деградация фотопроводимости в общих чертах аналогична SWE, однако между a-Si:H и nc-Si_A существует заметное различие. В аморфном Si для восстановления проводимости необходим достаточно длительный отжиг образца при температурах $> 150^\circ\text{C}$. В пленках nc-Si_A проводимость восстанавливается самопроизвольно в течение $\sim (30-60)$ мин даже при комнатной температуре.

Ранее мы отмечали, что пленки типа nc-Si_B не только не обнаруживают эффекта световой деградации проводимости, но даже являются фотоактивными. Подобные различия в отклике проводимости на освещение в пленках nc-Si_A и nc-Si_B мы связываем с тем, что при прочих равных условиях нанесения пленок толщины полимера, покрывающего поверхность наночастиц, в пленках nc-Si_A существенно меньше, чем в пленках nc-Si_B. По этой причине, как мы предполагаем, поверхность наночастиц Si в пленках nc-Si_B более инертна по отношению к генерации глубоких дефектов, чем в пленках nc-Si_A.

4. Заключение

Пленки, состоящие из наночастиц кремния были нанесены на подложки посредством высоковольтного электронапыления из зольей наночастиц в этаноле. В результате действия на этанол коронного разряда, сопровождающего электрораспыление, происходит формирование полимера, который покрывает поверхность *nc-Si*. Установка для электронапыления позволяла менять геометрию и напряженность электрического поля в области потока капель этанола, содержащих наночастицы. Благодаря этому можно было формировать пленки, в которых полимерное покрытие наночастиц Si не препятствовало взаимодействию поверхности наночастиц с окружающей атмосферой (пленки *nc-Si_A*) или представляло барьер для такого взаимодействия (пленки *nc-Si_B*).

Приводятся сравнительные оптические и электрические характеристики пленок, состоящих из наночастиц Si, поверхность которых была покрыта полимерами подобного вида.

Из анализа поглощения пленок в ультрафиолетовой-видимой области спектра обнаружено, что при последовательном предварительном нагревании пленок *nc-Si_A* в кислородосодержащей атмосфере от 20 до 400°C оптическая ширина запрещенной зоны возрастает от 1.89 до 2.17 эВ, а при таком же нагревании пленок *nc-Si_B* она остается постоянной и равной 1.85 эВ. Мы предполагаем, что постоянство E_g пленок *nc-Si_B* определяется тем, что полимер находящийся на поверхности наночастиц Si в этих пленках блокирует проникновение к их поверхности молекул кислорода из окружающей атмосферы при отжиге до температур 400°C более эффективно чем полимер в пленках *nc-Si_A*.

Температурные зависимости проводимости $\sigma(1/T)$ (темновой и с фотовозбуждением) пленок *nc-Si_A* аппроксимируются двухэкспоненциальными функциями активационного вида, темновые энергии активации составляют 0.76 и 0.1 эВ. При воздействии излучением с длинами волн в диапазоне 460–470 нм и интенсивностью 20 мВт/см² происходит деградация проводимости пленок *nc-Si_A*, причем степень такой фотоиндуцированной деградации увеличивается с увеличением времени экспозиции. Подобную деградацию мы связываем с эффектом, аналогичным эффекту Стеблера–Вронского (SWE) в аморфном кремнии. Однако, в отличие от классического SWE, светоиндуцированная деградация пленок *nc-Si_A* является обратимой, т. е. первоначальное значение проводимости спонтанно восстанавливается без дополнительного отжига.

Экспериментальные температурные зависимости $\sigma(1/T)$ темновой проводимости пленок *nc-Si_B* с высокой точностью аппроксимируются одноэкспоненциальными функциями активационного вида с энергией активации 0.73 эВ. В отличие от пленок *nc-Si_A*, в пленках *nc-Si_B* не наблюдается фотоиндуцированной деградации проводимости; более того, при освещении,

аналогичном освещении пленок *nc-Si_A*, их проводимость возрастает более чем в 4 раза и структуры Al/*nc-Si_B*/Al, соединенные с внешним резистором, могут выделять на нем заметную мощность.

Анализ ВАХ пленок обоих видов показал, что в области полей с напряженностью $> 4 \cdot 10^4$ В/см (т.е. при напряжении на образце $\gtrsim 2$ В) проводимость определяется ловушками. В пленках *nc-Si_A* характер темновой проводимости определяется двухцентровым эффектом Пула–Френкеля. Концентрация центров Пула–Френкеля, влияющих на проводимость, практически не зависит от температуры образца и составляет $\sim 3 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

В пленках *nc-Si_B* темновая проводимость и фотопроводимость определяются режимом токов, ограниченных пространственным зарядом, при приложенном напряжении $2 \leq V \leq 5$ В, а при больших напряжениях — режимом проводимости, связанным с двухцентровым эффектом Пула–Френкеля, как и в пленках *nc-Si_A*. Концентрация ловушек, дающих вклад в SCLC, составляет $\sim 4 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Концентрация центров Пула–Френкеля, влияющих на проводимость, в отличие от пленок *nc-Si_A*, уменьшается от $3 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{14}$ см⁻³ с уменьшением температуры в диапазоне 120–40°C по активационному закону с энергией активации 0.7 эВ.

Работа поддержана грантом РФФИ № 17-03-01269.

Список литературы

- [1] P. Harvey-Collard, D. Drouin, M. Pioro-Ladrière. Appl. Phys. Lett., **104**, 193505 (2014).
- [2] F.I. Chowdhury, A. Alnuaimi, N. El-Atab, M. Nayfeh, A. Nayfeh. Solar Energy, **125**, 332 (2016).
- [3] M. Ghafouri, M. Parhizkar, H. Bidadi, S. Mohammadi Aref, A. Olad. Mater. Chem. Phys., **147**, 1117 (2014).
- [4] M. Ando, H. Miyamoto, H. Naito, Y. Kanemitsu. J. Non-Cryst. Sol., **299–302**, 1084 (2002).
- [5] H.B. Bostan, R. Rezaee, M.G. Valokala, K. Tsarouhas, K. Golokhvast, A.M. Tsatsakis, G. Karimi. Life Sciences, **165**, 91 (2016).
- [6] A. Gao, X. Yang, J. Tong, L. Zhou, Y. Wang, J. Zhao, H. Maob, T. Li. Biosensors Bioelectronics, **91**, 482 (2017).
- [7] S. Näkki, J. Rytönen, T. Nissinen, C. Florea, J. Riikonen, P. Ek, H. Zhang, H.A. Santos, A. Näränen, W. Xu, V.-P. Lehto. Acta Biomaterialia, **13**, 207 (2015).
- [8] Nan Liu, Min-Min Shi, Xiao-Wei Pan, Wei-Ming Qiu, Jian-Hui Zhu, Hai-Ping He, Hong-Zheng Chen, Mang Wang. J. Phys. Chem. C, **112**, 15865 (2008).
- [9] S. Belhousse, F.-Z. Tighilt, S. Sam, K. Lasmi, K. Hamdani, L. Tahanout, F. Megherbi, N. Gabouze. Appl. Surf. Sci., **421**, 134 (2017).
- [10] H. Zhao, A. Du, M. Ling, V. Battaglia, G. Liu. Electrochimica Acta, **209**, 159 (2016).

- [11] J. Hernandez-Montelongo, N. Naveas, S. Degoutin, N. Tabary, F. Chai, V. Spampinato, G. Ceccone, F. Rossi, V. Torres-Costa, M. Manso-Silvan, B. Martel. *Carbohydrate Polymers*, **110**, 238 (2014).
- [12] N. Chehata, A. Ltaief, B. Ilahi, B. Salem, A. Bouazizi, H. Maaref, T. Baron, P. Gentile. *J. Luminesc.*, **156**, 30 (2014).
- [13] Н.Н. Кононов, Г.П. Кузьмин, А.Н. Орлов, А.А. Сурков, О.В. Тихоневич. *ФТП*, **39**, 868 (2005).
- [14] S.G. Dorofeev, N.N. Kononov, S.S. Bubenov, P.A. Kotin, A.N. Zolotykh, D.V. Grigoriev. *Batteries*, **3** (4), 31 (2017). DOI: 10.3390/batteries 3040031.
- [15] H. Matsuura, S. Ushiba, M. Komatsu, T. Tanikawa. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2994 (2004).
- [16] А. Меден, М. Шо. *Физика и применение аморфных полупроводников* (М., Мир, 1991) [A. Madan, M.P. Shaw. *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors* (Academic Press, Inc., 1988)].
- [17] С.Г. Дорофеев, Н.Н. Кононов, А.А. Ищенко, Р.Б. Васильев, М.А. Гольдштрах, К.В. Зайцева, В.В. Колташев, В.Г. Плотноченко, О.В. Тихоневич. *ФТП*, **43** (11), 1460 (2009).
- [18] F.R. Shapiro, D. Adler. *J. Non-Cryst. Sol.*, **74**, 189 (1985).
- [19] S.D. Baranovskii, P. Thomas, G.J. Adriaenssens. *J. Non-Cryst. Sol.*, **190**, 283 (1995).
- [20] S.D. Baranovskii. *Phys. Status Solidi B*, **251** (3), 487 (2014). doi:10.1002/pssb.201350339.
- [21] P. Mark, W. Helfrich. *J. Appl. Phys.*, **33**, 205 (1962).
- [22] V. Kumar, S.C. Jain, A.K. Kapoor, J. Poortmans, R. Mertens. *J. Appl. Phys.*, **94** (2), 1283 (2003). doi: 10.1063/1.1582552.
- [23] Z. Shen, U. Kortshagen, S.A. Campbell. *J. Appl. Phys.* **96** (4), 2204 (2004). doi: 10.1063/1.1763991.
- [24] M.A. Rafiq, Y. Tsuchiya, H. Mizuta, S. Oda, S. Uno, Z.A.K. Durrani, W.I. Milne. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 182101 (2005). doi: 10.1063/1.2119431.
- [25] S. Furukawa, T. Kagawa, N. Matsumoto. *Sol. St. Commun.*, **44** (6), 927 (1982).
- [26] M. Ghafouri, M. Parhizkar, H. Bidadi, S. Mohammadi Aref, A. Olad. *Mater. Chem. Phys.*, **147**, 1117 (2014).
- [27] И.К. Керимов, М.А. Курбанов, И.С. Султанахмедова, И.А. Фараджзаде, Ф.Н. Татардар, Х.С. Алиев, Ф.Ф. Яхъяев, У.В. Юсифова. *ФТП*, **44** (7), 934 (2010).
- [28] Н.Н. Кононов, С.Г. Дорофеев. *ФТП*, **51** (5), 637 (2017).
- [29] R.M. Hill. *Phil. Mag.*, **23** (181), 59 (1971). DOI: 10.1080/14786437108216365.
- [30] M. Nardone, M. Simon, I.V. Karpov, V.G. Karpov. *J. Appl. Phys.*, **112**, 071101 (2012).
- [31] D. Ielmini, Y. Zhang. *J. Appl. Phys.*, **102**, 054517 (2007).
- [32] D. Ielmini. *Phys. Rev. B*, **78**, 035308 (2008).
- [33] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*, т. 1 (М., Мир, 1982) [N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd edn (Clarendon, Oxford, 1979)].
- [34] C.R. Wronski, R.E. Daniel. *Phys. Rev. B*, **23** (2), 794 (1981).
- [35] J. Kakalios, R.A. Street, W.B. Jackson. *Phys. Rev. Lett.*, **59** (9), 1037 (1987).
- [36] W.B. Jackson. *Phys. Rev. B*, **41** (2), 1059 (1990).
- [37] H. Fritzsche. *Annual Rev. Mater. Res.*, **31**, 47 (2001).
- [38] D.L. Staebler, C.R. Wronski. *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 292 (1977). DOI: 10.1063/1.89674.
- [39] D.L. Staebler, C.R. Wronski. *J. Appl. Phys.*, **51**, 3262 (1980). DOI: 10.1063/1.328084.

Редактор Л.В. Шаронова

Electrical and optical characteristics of Si nanoparticle films deposited on the substrates by high-voltage electro spray casting from ethanol sols

N.N. Kononov¹, D.V. Davydova², S.S. Bubenov², S.G. Dorofeev²

¹ Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

² Lomonosov Moscow State University (Faculty of Chemistry), 119991 Moscow, Russia

Abstract The paper describes the results of studying the optical and electrical characteristics of films made of silicon nanoparticles (*nc*-Si) deposited on substrates by high-voltage electro spray from sols of *nc*-Si in ethanol. It was found that the interaction of ethanol droplets carrying *nc*-Si with an electric field of corona discharge leads to polymerization of ethanol and formation of a polymer layer on the nanoparticle surface. The geometry and electric field strength in the flow area of ethanol droplets could be changed by means of the focusing electrode in the high-voltage device. As a result we could make *nc*-Si films with different kind of polymer layer on Si nanoparticle surface: *nc*-Si_A and *nc*-Si_B (the films deposited without and with focusing electrode, respectively). The optical band gap E_g of *nc*-Si_A films increased from ~ 1.9 to ~ 2.2 eV after annealing at the temperatures from room one to 400°C in air atmosphere. The E_g of the *nc*-Si_B films was independent on annealing and was 1.85 eV. The constancy of E_g in *nc*-Si_B films is explained by the polymer properties on the Si nanoparticles surface in these films and more effective blocking the penetration of oxygen atoms from the surrounding atmosphere during annealing to temperatures of 400°C than in the case of the polymer in *nc*-Si_A films. The temperature dependences of the conductivity (dark and photo) of *nc*-Si_A films are approximated with good accuracy by two exponential functions, the dark activation energies of the films being approximately equal to 0.75 and 0.1 eV. The conductivity of *nc*-Si_A films decreased noticeably when illuminated with radiation in the range 460–470 nm. The temperature dependences of the conductivity of *nc*-Si_B films with good accuracy is approximated by one-exponential function of the activation type with activation energies of 0.73 (dark) and 0.59 eV (photo). In contrast to the *nc*-Si_A films, the photoconductivity of *nc*-Si_B films increase by more than 4 times with respect to the dark conductivity when the films were illuminated anologically. The *nc*-Si_B films are photoactive, since sandwich-like structures of Al/*nc*-Si_B/Al can generate emf. The dark and photo-conductivity of *nc*-Si_A films in the voltage range $> 2\text{ V}$ is determined by the two-center Poole–Frenkel effect, the concentration of the centers that determine the character of the Poole–Frenkel conductivity was $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. In *nc*-Si_B films in the voltage range 2–5 V, the electronic transport is determined by space-charge-limited currents (SCLC) and at higher voltages by the two-center Pool–Frenkel conduction. The concentration of traps contributing to SCLC in the films is $\sim 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. The concentration of the Pool–Frenkel centers, decreases from $3 \cdot 10^{16}$ to $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ with decreasing temperature in the range 120– 400°C according to the activation law with an activation energy of 0.7 eV.