

# Диэлектрические и транспортные свойства тонких пленок, осажденных из зольей, содержащих наночастицы кремния

© Н.Н. Кононов<sup>¶</sup>, С.Г. Дорофеев\*, А.А. Ищенко<sup>+</sup>, Р.А. Мионов<sup>×</sup>,  
В.Г. Плотниченко<sup>×</sup>, Е.М. Дианов<sup>×</sup>

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

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

<sup>+</sup> Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова,  
119571 Москва, Россия

<sup>×</sup> Научный центр волоконной оптики Российской академии наук,  
119333 Москва, Россия

(Получена 12 января 2011 г. Принята к печати 14 января 2011 г.)

Диэлектрические свойства тонких пленок, осажденных на твердые подложки из коллоидных растворов, содержащих наночастицы кремния (средний диаметр 10 нм), исследованы посредством оптической эллипсометрии и импеданс-спектроскопии. В оптическом диапазоне величины действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  компонент комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  изменяются в пределах 2.1–1.1 и 0.25–0.75 соответственно. Эти величины значительно меньше, чем аналогичные значения кристаллического кремния. Посредством численного моделирования в рамках приближения эффективной среды Бруггемана мы показали, что экспериментальные спектры  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  могут быть объяснены с хорошей точностью, если предположить, что кремниевые пленки являются пористой средой, состоящей из монооксида кремния (SiO) и воздушных полостей, при коэффициенте пористости 0.5. Главная причина такого поведения пленок определяется влиянием на диэлектрические свойства кремниевых наночастиц их внешних оболочек, взаимодействующих с атмосферным кислородом. В диапазоне частот 10–10<sup>6</sup> Гц экспериментально зарегистрированные спектры  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  тонких пленок наноразмерного кремния хорошо аппроксимируются полуэмпирическим законом диэлектрической дисперсии Коула–Коула вместе с членом, связанным со свободными электрическими зарядами. Экспериментально зарегистрированная степенная частотная зависимость проводимости на переменном токе означает, что электрический транспорт в пленках определяется прыжками электрических зарядов через локализованные состояния, находящиеся в неупорядоченной среде внешних оболочек наночастиц кремния, составляющих пленки. Обнаружено, что при частотах  $\leq 2 \cdot 10^2$  Гц проводимость в пленках определяется транспортом протонов через группы Si–OH, находящиеся на поверхности наночастиц кремния.

## 1. Введение

В настоящее время существует устойчивый научный интерес к структурам, образованным из частиц нанокристаллического кремния (nc-Si). Этот интерес в значительной степени определяется тем, что за последние 10 лет удалось разработать эффективные методы получения наночастиц кремния, способных к яркой, устойчивой фотолюминесценции в видимой области спектра, обладающей высоким квантовым выходом [1]. Основными носителями таких наночастиц являются коллоидные растворы (золи) на основе метанола, хлороформа, гексана и т.д. Подобные золи являются весьма перспективными объектами для разработки технологий нанесения на различные подложки высокооднородных тонких пленок nc-Si. Использование таких пленок представляется весьма многообещающим для создания светоизлучающих элементов, в основе которых лежит электролюминесценция nc-Si [2]. Кроме того, пленки nc-Si являются весьма перспективными как элементы солнечных батарей [3], тонкопленочных транзисторов [4]

и приборов, использующих принцип одноэлектронной перезарядки (single electronic devaces) [5].

В том случае, когда пленки состоят из наночастиц с диаметром, меньшим 10 нм, их суммарные характеристики определяются не только свойствами вещества, из которого состоят наночастицы, но и свойствами атомов, находящихся на поверхности этих частиц. Другими словами, подобные пленки в среднем необходимо рассматривать как многокомпонентную среду, вклад в свойства которой дают как кристаллические ядра наночастиц, так и поверхностные атомы и молекулы и воздушные поры, являющиеся составной частью пленок.

В современной научной литературе наибольшее число публикаций относится к исследованию свойств пленок, состоящих из аморфного кремния (a-Si), в который внедрены кремниевые нанокристаллы [6,7]. Такие пленки могут напыляться, например, в высокочастотном разряде в смеси газов SiH<sub>4</sub>, Ar или He и H<sub>2</sub> (PECVD метод) с последующим высокотемпературным отжигом [8].

Недавно мы показали, что можно формировать однородные тонкие пленки (с толщиной до 30 нм) в результате размерно-селективного осаждения из зольей, содержащих нанокристаллические частицы кремния [9].

<sup>¶</sup> E-mail: nnk@kapella.gpi.ru

Такие пленки (пленки  $\text{nc-Si}$ ) образованы из плотно прилегающих друг к другу кристаллических наночастиц  $\text{Si}$ , поэтому их физические характеристики до некоторой степени должны быть сходны с характеристиками пленок на основе пористого кремния ( $\text{por-Si}$ ). Оптическое поглощение и способность к фотолюминесценции пленок  $\text{por-Si}$  к настоящему времени весьма тщательно изучены (см., например, [10,11]), однако существует чрезвычайно мало исследований транспортных и диэлектрических свойств таких пленок в переменном электрическом поле. Отметим здесь работы [12–14], посвященные подобным исследованиям  $\text{por-Si}$ .

Аналогичная ситуация существует применительно и к пленкам  $\text{nc-Si}$ , причем нам неизвестно о результатах каких-либо исследований по проводимости в переменном электрическом поле (АС проводимости) и диэлектрической релаксации в таких пленках.

В представленной работе сообщается об измерении диэлектрической проницаемости пленок  $\text{nc-Si}$  в оптическом диапазоне ( $5 \cdot 10^{14} \leq \nu \leq 10^{15}$  Гц) и в диапазоне частот  $10 \leq \nu \leq 10^6$  Гц. В диапазоне частот  $10 \leq \nu \leq 10^6$  Гц также определена АС проводимость ( $\sigma_{\text{AC}}$ ) пленок  $\text{nc-Si}$ .

В оптическом диапазоне действительная  $\epsilon'$  и мнимая  $\epsilon''$  компоненты комплексной диэлектрической проницаемости определялись из эллипсометрического анализа световых пучков, падающих и отраженных от свободной границы пленки  $\text{nc-Si}$ . В диапазоне частот  $10 \leq \nu \leq 10^6$  Гц спектры  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  определялись из анализа частотной зависимости импеданса пленок  $\text{nc-Si}$ .

В оптической части спектра величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  с увеличением частоты изменялись в пределах 2.1–1.1 и 0.25–0.75 соответственно. Столь малые значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  мы связываем со структурой пленок  $\text{nc-Si}$ . Частицы  $\text{nc-Si}$ , образующие подобные пленки, состоят из кристаллических ядер, окруженных оболочкой  $\text{SiO}_x$ ,  $0 \leq x \leq 2$ . Оболочка  $\text{SiO}_x$  образуется в результате взаимодействия поверхности наночастиц  $\text{Si}$  с окружающим воздухом.

С помощью приближения эффективной среды (effective medium approximation — ЕМА) Бруггемана [15] смоделирован структурный состав пленок  $\text{nc-Si}$ . Показано, что хорошее совпадение частотных зависимостей  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , полученных из ЕМА со спектрами  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , определенными из эллипсометрических данных, достигается в том случае, если пленки  $\text{nc-Si}$  рассматривать как двухкомпонентную среду, состоящую из  $\text{SiO}$  и воздушных пор, присутствующих в ней.

В диапазоне частот  $10–10^6$  Гц из анализа частотных зависимостей емкости пленок  $\text{nc-Si}$  и их импеданс-спектров определена дисперсия величин  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Обнаружено, что с ростом частоты величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  изменяются в пределах 6.2–3.4 и 1.8–0.08 соответственно. Мы обнаружили, что в этом диапазоне частот функция  $\epsilon'(\omega)$  хорошо аппроксимируется полуэмпирической зависимостью Коула–Коула (Cole–Cole dielectric relaxation) [16]. В то же время спектры  $\epsilon''(\omega)$  пленок  $\text{nc-Si}$  хорошо аппроксимируются зависимостью Коула–Коула только в

области частот, больших  $2 \cdot 10^2$  Гц. В низкочастотной области спектра хорошая аппроксимация достигается в результате комбинирования закономерности Коула–Коула и слагаемого, связанного с наличием свободных электрических зарядов.

Из анализа аппроксимирующих зависимостей определены средние времена релаксации дипольных моментов в пленках  $\text{nc-Si}$ , которые при комнатной температуре составляют  $6 \cdot 10^{-2}$  с.

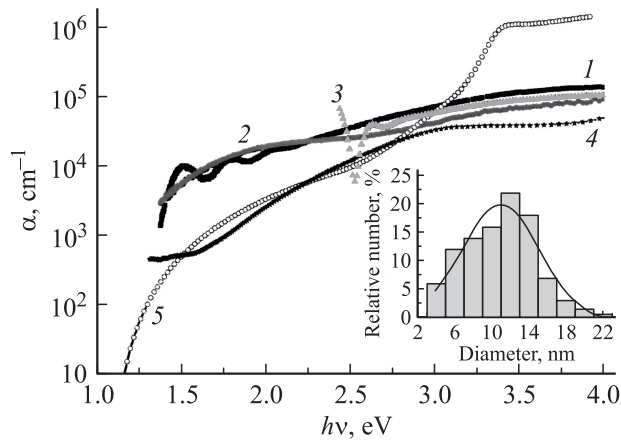
Проводимость  $\sigma_{\text{AC}}$  исследованных пленок  $\text{nc-Si}$  в переменном электрическом поле зависит от его частоты по степенному закону, причем во всем изученном диапазоне частот показатель степени равен 0.74. Подобное поведение  $\sigma_{\text{AC}}$  указывает на то, что электрический транспорт в пленках имеет прыжковую природу. Из сопоставления измеренной частотной зависимости  $\sigma_{\text{AC}}(\nu)$  с аналогичными зависимостями, следующими из различных моделей прыжковой проводимости, установлено, что поведение  $\sigma_{\text{AC}}(\nu)$  наиболее точно описывается в диффузионном кластерном приближении (diffusion cluster approximation DCA) [17–19]. Из анализа зависимости темновой проводимости пленок от влажности окружающего воздуха, а также из температурной зависимости полос поглощения, определяемых ассоциированными группами  $\text{Si-O-OH}$  на поверхности пленок, сделан вывод о том, что в диапазоне частот, меньших  $2 \cdot 10^2$  Гц, проводимость связана с транспортом протонов через водородно-связанные гидроксильные группы, находящиеся на поверхности наночастиц кремния.

## 2. Условия эксперимента

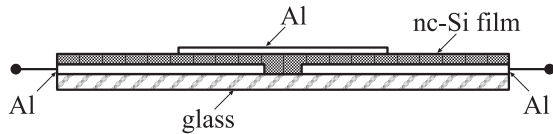
Пленки  $\text{nc-Si}$  формировались из наночастиц кремния, полученных в результате лазерного  $\text{CO}_2$ -пиролиза силана. Процесс получения частиц  $\text{nc-Si}$  и их осаждения на различные подложки описан в [9]. Кратко этот процесс заключается в получении зольей, состоящих из частиц  $\text{nc-Si}$  в этаноле или воде, и последующем размерно-селективном осаждении этих частиц посредством центрифугирования с ускорением 2000g.

Размерное распределение частиц  $\text{nc-Si}$  определялось из изображений, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO 912 AB OMEGA. Типичный спектр наночастиц кремния, используемых для осаждения, приведен на вставке рис. 1. Толщина пленок  $\text{nc-Si}$  определялась атомно-силовым степрофилометром Taly-Step (Taylor-Hobbsen). Эллипсометрические спектры регистрировались с использованием эллипсометра „Эллипс-1891“ ИФП СО РАН. Спектры пропускания получались с помощью спектрофотометра Lambda 900 (Perkin–Elmer). Импеданс-спектры записывались посредством измерителя иммитанса E7-20 (ОАО МНИПИ) и импедансметра Z-3000X (Elins).

Образцы для измерения импеданс-спектров готовились следующим образом. Первоначально на стеклянную подложку напылялись алюминированные электроды,



**Рис. 1.** 1–3 — спектры поглощения пленок nc-Si, полученные из эллипсометрических данных; 4 — спектр поглощения пленки 1, полученный из ее спектра пропускания; 5 — спектр поглощения кристаллического кремния. На вставке — размерное распределение наночастиц, использовавшихся для нанесения пленок 1 и 3.



**Рис. 2.** Диаграмма сэндвичподобной структуры образца для измерения импеданс-спектров.

отделенные друг от друга прямолинейной щелью шириной 1 мм. Затем на подготовленную таким образом подложку из золя осаждались частицы nc-Si, которые образовывали пленку. На получившуюся пленку nc-Si напылялся третий алюминиевый электрод, в результате чего получалась сэндвичподобная структура, аналогичная показанной на диаграмме (рис. 2). Для достижения омичности подводящих контактов полученная структура отжигалась при температуре 400°C и давлении  $10^{-5}$  Торр. Импеданс-спектры записывались при амплитудном напряжении 100 мВ, однако изучаемые пленки без электрического пробоя могли выдерживать напряжение до 25 В.

### 3. Экспериментальные результаты

#### 3.1. Эллипсометрические спектры

В эксперименте эллипсометрические углы  $\psi$  и  $\Delta$  измерялись как функции длины волны светового пучка, падающего под углом  $\Phi_0$  на свободную плоскую поверхность пленки nc-Si. Изучаемые пленки наносились на стеклянные и кварцевые подложки, а также на кварцевые подложки, на которые предварительно напылялись пленки алюминия. Толщины пленок nc-Si измерялись независимо и находились в диапазоне 1–2 мкм.

При обработке эллипсометрических данных изучаемые пленки nc-Si рассматривались как объемная среда, находящаяся в воздушной среде.

Комплексный показатель преломления  $N = n - ik$ , где  $n$  — показатель преломления пленки и  $k$  — коэффициент экстинкции определялся из выражения [20]

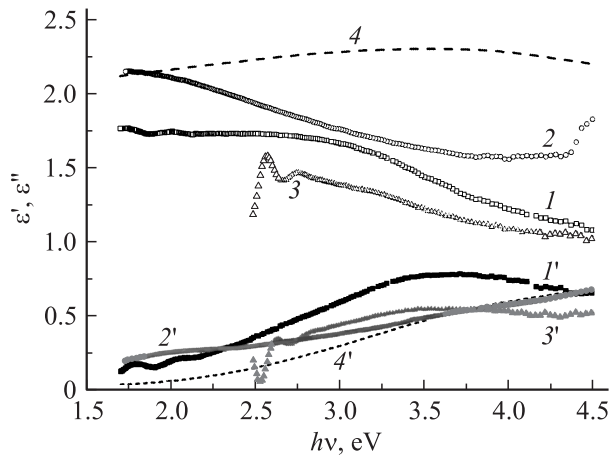
$$N = N_0 \sin \Phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho}\right)^2 \operatorname{tg}^2 \Phi_0}. \quad (1)$$

Здесь  $\rho = e^{i\Delta} \operatorname{tg} \psi$  и  $N_0$  — комплексный показатель преломления окружающей среды (воздух), который в данном случае равнялся 1. Известно, что формула (1) дает точные значения  $n$  и  $k$  только при отражении света от полубесконечной среды с границей с атомарно-чистой поверхностью. Если на границе находятся примеси или окисная пленка, то они вносят погрешности в вычисляемые величины. В работе [21] проведено сравнение величин  $n$  и  $k$  для кристаллического кремния (c-Si) в случае отсутствия на его поверхности окисной пленки и при ее наличии. Из этого сравнения следует, что при наличии на поверхности кремния пленки  $\text{SiO}_2$  толщиной до 2 нм в диапазоне энергий падающих фотонов 1–3.4 эВ величина  $n$  практически совпадает с преломлением c-Si, а в диапазоне 3.4–5 эВ она отличается от преломления c-Si не более чем на 20%, так же как и  $k$ . Однако в диапазоне 1–3.4 эВ величины  $k$  при наличии пленки  $\text{SiO}_2$  почти в 2 раза превосходят экстинкцию c-Si.

Так как действительная ( $\epsilon'$ ) и мнимая ( $\epsilon''$ ) компоненты диэлектрической проницаемости среды связаны с  $n$  и  $k$  известными соотношениями:  $\epsilon' = n^2 - k^2$  и  $\epsilon'' = 2nk$ , можно ожидать, что вычисленные нами из уравнения (1) величины  $\epsilon'$  для пленок nc-Si будут иметь некоторое систематическое занижение, а значения  $\epsilon''$  будут завышены.

Тем не менее представление псевдоэлектрических функций, задаваемое соотношением (1), является весьма удобным и довольно часто применяется при изучении диэлектрических свойств веществ. Например, в работе [22] с использованием этого уравнения было проведено исследование диэлектрических параметров рог-Si. Применительно к настоящему исследованию анализ спектров, полученных с использованием формулы (1), ограничивался тем диапазоном энергий падающих фотонов, в котором пленки сильно поглощали падающее, зондирующее излучение, которое в этом случае не могло достигать поверхности подложки. Если зондирующее излучение достигало поверхности подложки, на которую была нанесена пленка, то в спектрах возникала интерференционная структура, состоящая из чередующихся минимумов и максимумов. Подобная структура в диапазоне энергий, меньших 2 эВ, хорошо видна на рис. 3 (кривые 3 и 3').

На рисунке приведены спектры псевдоэлектрических функций  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  пленок nc-Si, полученных осаждением на стеклянную подложку исходных наночастиц



**Рис. 3.** Спектры действительной ( $1, 2, 3$ ) и мнимой ( $1', 2', 3'$ ) компонент диэлектрической проницаемости пленок nc-Si, осажденных на различные подложки:  $1, 1'$  — пленка из исходных (нетравленных) наночастиц на стеклянной подложке;  $2, 2'$  — пленка из наночастиц предварительно травленных в смеси кислот HF/HNO<sub>3</sub> на кварцевой подложке;  $3, 3'$  — пленка nc-Si из исходных наночастиц на стеклянной подложке с предварительным напылением алюминиевой пленки;  $4, 4'$  — аппроксимация Бруггемана для  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  соответственно.

кремния, а также наночастиц, подвергавшихся предварительному травлению в смеси кислот HF/HNO<sub>3</sub> (массовое соотношение 1:3) в течение 30 мин (подложка из кварца). На этом же рисунке приведены спектры  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  пленки nc-Si, нанесенной на стеклянную подложку, на которую предварительно была напылена алюминиевая пленка.

Из приведенного рисунка следует, что полученные значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  существенно ниже аналогичных величин c-Si.

На рис. 1 приведены спектры поглощения  $\alpha(E)$  этих же пленок, полученные из соотношения

$$\alpha(E) = \frac{4\pi\nu}{c} k = \frac{4\pi E}{ch} k,$$

где  $E = h\nu$  — энергия падающего фотона,  $k$  — экспериментально измеренный коэффициент экстинкции. На этом же рисунке приводится спектр поглощения пленки nc-Si, сформированной из наночастиц, не подвергавшихся травлению, который вычислен из ее спектра пропускания. В качестве эталона приводится также спектр поглощения кристаллического кремния [23]. На вставке к рис. 1 показано размерное распределение частиц nc-Si, не подвергавшихся травлению, которые использовались для нанесения пленок 1 и 3.

Сравнение спектров поглощения пленки nc-Si из нетравленных наночастиц, полученных из эллипсометрических измерений и из обработки соответствующего спектра пропускания, показывает, что величины  $\alpha$ , полученные из эллипсометрии, выше аналогичных величин, вычисленных из пропускания, причем это различие возрастает с уменьшением энергии падающих

фотонов. Это отличие, как отмечалось ранее, связано с погрешностью вычисления коэффициента экстинкции с помощью формулы (1). Вместе с тем оба этих спектра обнаруживают сильное поглощение пленки nc-Si по сравнению с c-Si в области энергий, меньших 1.5 эВ. Подобное увеличение поглощения в области фотонов малых энергий характерно также и для пленки, осажденной из травленных наночастиц. В области энергий, больших 3 эВ, все спектры дают поглощение, меньшее, чем поглощение c-Si. Из вставки на рис. 1 видно, что заметная доля ансамбля частиц, использовавшихся для формирования пленок, имеет диаметры, меньшие 10 нм, поэтому наиболее вероятной причиной уменьшения поглощения пленки в области фотонов высоких энергий является увеличение, вследствие квантового ограничения, ширины запрещенной зоны в кристаллических ядрах кремниевых наночастиц, составляющих ее.

## 3.2. Импеданс-спектроскопия

**3.2.1. Дисперсия диэлектрической проницаемости.** Спектры диэлектрической проницаемости пленок nc-Si вычислялись из измеренных частотных зависимостей емкости соответствующих образцов, а также их импедансов:

$$Z(\nu) = Z' - iZ'', \quad Z(\nu) = \frac{U(\nu)}{I(\nu)},$$

где  $U(\nu)$  — разность потенциалов на электродах образца и  $I(\nu)$  — сила тока, протекающего через него.

В дальнейшем будут анализироваться диэлектрические свойства системы в виде сэндвича Al–nc-Si–Al, в которой слой nc-Si был осажден из золья, содержащего наночастицы, не подвергавшиеся травлению. Толщина этой пленки составляла 2 мкм и геометрическая емкость данной системы  $C_0 = 1.15 \cdot 10^{-10}$  Ф. Вид дисперсии диэлектрической проницаемости этой пленки характерен для других пленок, полученных подобным способом из аналогичных частиц nc-Si.

На рис. 4 показана частотная зависимость емкости указанной системы. Емкость измерялась в режиме параллельного включения. На этом же рисунке показан спектр действительной компоненты  $\epsilon'(\nu)$  диэлектрической проницаемости пленки, вычисленный из соотношения  $\epsilon' = C(\nu)/C_0$ .

Спектры  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$  пленки nc-Si определялись также из частотной зависимости ее импеданса с помощью выражения

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' = \frac{1}{2\pi\nu C_0 Z(\nu)}.$$

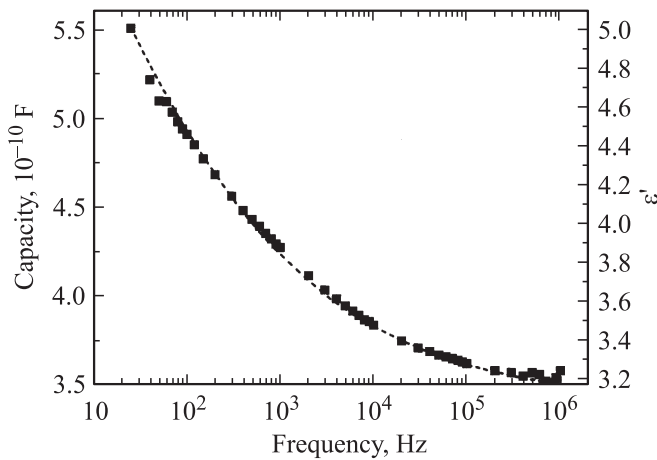
На рис. 5 приведены зависимости  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$ , вычисленные указанным способом для исследуемой пленки. Из сопоставления величин  $\epsilon'(\nu)$ , полученных из измерений  $C(\nu)$  и из измерений  $Z(\nu)$ , видно хорошее количественное и качественное соответствие значений, вычисленных двумя разными способами, причем в обоих

случаях в диапазоне частот  $10 \leq \nu \leq 10^6$  Гц величина  $\epsilon'(\nu)$  находится в пределах 6–3.4 и уменьшается с увеличением частоты.

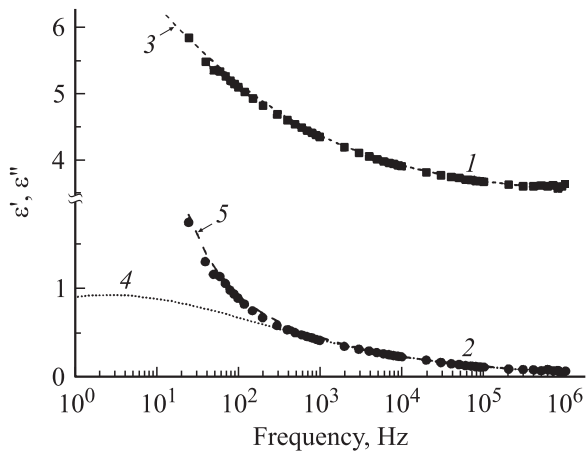
**3.2.2. АС проводимость пленок nc-Si.** АС проводимость пленок nc-Si определялась из известного соотношения:

$$\sigma_{AC}(\nu) - \sigma(0) = \epsilon_0 \epsilon''(\nu) 2\pi\nu,$$

где  $\sigma(0)$  — темновая проводимость пленок в постоянном электрическом поле и  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м — электрическая постоянная. Величина  $\sigma(0)$  изучаемой пленки при комнатной температуре ( $T = 297$  К) составила  $9 \cdot 10^{-10}$  Ом $^{-1} \cdot$  м $^{-1}$  и была использована для вычисления  $\sigma_{AC}(\nu)$ . Зависимость  $\sigma_{AC}(\nu)$  показана на рис. 7 в логарифмическом масштабе. Из этого рисунка следует, что  $\sigma_{AC}(\nu)$  может быть хорошо аппроксимирована степенной зависимостью с показателем степени 0.74.



**Рис. 4.** Частотная зависимость емкости и действительной компоненты диэлектрической проницаемости пленки nc-Si. Штриховой линией показана аппроксимация функцией (3), приведенной в тексте.



**Рис. 5.** 1, 2 — частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , полученные из импеданс-спектров. Аппроксимация Коула–Коула спектров  $\epsilon'$  (3), а также  $\epsilon''$  без учета (4) и с учетом (5) вклада свободных носителей заряда.

## 4. Обсуждение экспериментальных данных

### 4.1. Эллипсометрия

Из анализа эллипсометрических спектров следует, что в области энергий 2–4.4 эВ и соответственно в области частот  $5 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{15}$  Гц электромагнитного поля величина  $\epsilon'$  изучаемых пленок nc-Si изменяется в диапазоне 2.1–1.1, что существенно ниже значений, характерных в этом диапазоне для c-Si.

На наш взгляд, существуют две причины, приводящие к столь низким значениям  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Одна из них заключается в том, что в процессе приготовления пленок частицы nc-Si некоторое время контактировали с атмосферным кислородом, в результате чего их поверхность покрылась слоем  $\text{SiO}_x + \text{SiO}_2$ ,  $0 \leq x \leq 2$ . В работе [24] изучался процесс окисления наночастиц кремния и получены толщины слоя  $\text{SiO}_x$  на их поверхности в зависимости от диаметров наночастиц. В этой статье показано, что в диапазоне диаметров наночастиц 10–3 нм толщина слоя  $\text{SiO}_x + \text{SiO}_2$  составляет примерно 1 нм. Но это означает, что соотношение объема кристаллического кремниевого ядра к объему аморфной оболочки  $\text{SiO}_x$  находится в пределах от 100 до 40% соответственно. Другими словами, окисленная кристаллическая кремниевая наночастица с размером, меньшим 10 нм, должна в заметной степени обнаруживать аморфные свойства. Это утверждение было ранее подтверждено нами на основе анализа рамановских спектров тонких пленок nc-Si [9].

Второй причиной, приводящей к уменьшению диэлектрической проницаемости, являются воздушные зазоры между наночастицами, возникающие в процессе формирования пленок.

Для того чтобы оценить соотношение между кристаллической и аморфной компонентами пленок и степень их пористости, мы воспользовались моделью ЕМА Бругемана. В приближении ЕМА эффективная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_e$  неоднородной среды, состоящей из сферических микрообъектов с диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_{N-1}$ , погруженных в среду с  $\epsilon_N$ , определяется из следующего уравнения:

$$\sum_{i=1}^N f_i \frac{(\epsilon_i - \epsilon_e)}{(\epsilon_i + 2\epsilon_e)} = 0, \quad \sum_{i=1}^N f_i = 1, \quad (2)$$

где

$$f_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^N V_i}$$

— степень объемного заполнения среды элементом с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_i$ , соответственно  $V_i$  — объем занимаемый этим элементом.

Первоначально для нахождения  $\epsilon_e$  изучаемых пленок мы полагали среду двухфазной, состоящей из чисто кристаллических кремниевых наночастиц и воздушных

промежутков. В этом случае уравнение (2) сводилось к сумме двух слагаемых и требовалось, зная закон дисперсии кристаллического кремния, определить величины  $f_1$  и  $f_2$ , так чтобы аппроксимирующие дисперсионные контуры совпадали с экспериментальными  $\varepsilon'(v)$  и  $\varepsilon''(v)$ . Однако ни при каких значениях  $f_1$  и  $f_2$  не удалось получить удовлетворительно аппроксимации.

Поскольку степень окисления наночастиц неизвестна, то в двухфазной модели Бруггемана мы положили, что в среднем каждая частица ведет себя не как кристаллический кремний, а как среда  $\text{SiO}_x$ , где величина  $0 \leq x \leq 2$  была подгоночным параметром, так же как  $f_1$  и  $f_2$ . Спектры  $\varepsilon'(v)$  и  $\varepsilon''(v)$  для  $\text{SiO}_x$  во всем диапазоне  $0 \leq x \leq 2$  были взяты из работы [25], в которой полагалось, что  $\text{SiO}_x$  представляет собой смесь тетраэдров  $\text{Si}-\text{Si}_y\text{O}_{4-y}$ , случайный параметр „y“ принимает значения от 0 до 4 (random-binding model [26]). Используя эти спектры, удалось получить хорошую аппроксимацию экспериментальных зависимостей  $\varepsilon'(v)$  и  $\varepsilon''(v)$  при значениях  $x = 1$  и  $f_1 = f_2 = 0.5$ . Аппроксимирующие спектры ЕМА для указанных параметров приведены на рис. 3 в виде штриховых линий. Таким образом, показано, что в среднем изучаемые пленки nc-Si проявляют себя как среды, состоящие из SiO со степенью пористости 0.5. Отметим здесь уже упоминавшуюся работу [22], в которой были зарегистрированы спектры  $\varepsilon'(v)$  и  $\varepsilon''(v)$ , качественно и количественно весьма похожие на спектры, анализируемые в данной статье.

Весьма характерными являются спектры поглощения пленок nc-Si, вычисленные из эллипсометрических данных. Как видно из рис. 1, в области энергий падающих фотонов, меньших 3 эВ, поглощение пленок выше поглощения c-Si, а в области более высоких энергий оно существенно ниже. Такое поведение поглощения показывает, что для фотонов низких энергий основной вклад в поглощение дает оболочка  $\text{SiO}_x$ , с высокой плотностью состояний дефектов вблизи межфазной границы с кристаллическим ядром, а фотоны с энергиями, большими 3 эВ, поглощаются в основном кристаллическими ядрами наночастиц, имеющими вследствие квантового ограничения большую ширину запрещенной зоны, чем c-Si.

#### 4.2. Частотная зависимость емкости пленок nc-Si

Существует несколько моделей интерпретации результатов измерений АС проводимости вещества. Для полупроводников хорошей аппроксимацией является модель [27], согласно которой проводящее вещество является композицией параллельно соединенных конденсатора емкости  $C_1$  и резистора с проводимостью  $G_1$  ( $G_1 = 1/R$ ). Кроме того, для того чтобы учесть влияние подводящих контактов, последовательно с этой группой соединяется резистор с проводимостью  $G_2$  ( $G_2 = 1/r$ ).

В соответствии с этой моделью  $C_1$  и  $G_1$  не зависят от частоты приложенного переменного электрического поля, но  $G_1$  зависит от температуры проводящего вещества.

Если измерять емкость образца в режиме параллельного подключения  $C_p$ , то измеренная величина связана с величинами  $C_1$ ,  $G_1$  и  $G_2$  следующим равенством:

$$C_p = \frac{C_1 G_2^2}{(G_1 + G_2)^2 + (2\pi\nu C_1)^2}.$$

Из этого равенства видно, что при выполнении условий модели [27] измеряемая емкость пленок nc-Si должна удовлетворять условию  $C_p \propto \nu^{-2}$ . Однако экспериментальную кривую для  $C_{\text{nc-Si}}$ , показанную на рис. 4, оказалось невозможным аппроксимировать подобной степенной зависимостью. Подобный факт указывает на то, что величины  $C_1$  и  $G_1$  должны зависеть от частоты. Действительно, в условиях эксперимента  $G_2 \gg G_1$  и  $G_2 \gg \nu C_1$ , следовательно,  $C_p \approx C_1$ .

Поэтому для аппроксимации мы использовали следующую полуэмпирическую функцию:

$$C_{\text{nc-Si}}(\nu) = C_\infty + \frac{C}{1 + (A\nu)^\beta}. \quad (3)$$

Из вида формулы (3) следует, что при  $\nu \rightarrow \infty$   $C_{\text{nc-Si}} \rightarrow C_\infty$ , а при  $\nu = 0$   $C_{\text{nc-Si}} = C_\infty + C \equiv C(0)$ .

Таким образом, величина  $C_\infty$ , входящая в выражение (3), это емкость пленки на „бесконечно высокой частоте“, а  $C(0) = C_\infty + C$  ее статическая емкость. Подгоночный параметр  $A$  в формуле имеет размерность времени, а подгоночный параметр  $\beta$  определяет вид степенной зависимости  $C_{\text{nc-Si}}$  от частоты приложенного переменного поля.

Функция (3) оказалась очень хорошей аппроксимацией экспериментальной зависимости  $C_{\text{nc-Si}}(\nu)$  при следующих коэффициентах:  $C_\infty = 3.9 \cdot 10^{-10}$  Ф,  $C(0) = 11.8 \cdot 10^{-10}$  Ф,  $A = 0.5$  и  $\beta = 0.32$ .

Величины емкости пленки связаны с действительной компонентой ее диэлектрической проницаемости соотношением  $C_{\text{nc-Si}}(\nu) = \varepsilon'_{\text{nc-Si}}(\nu)C_0$ . Как отмечалось выше, для изучаемой пленки  $C_0 = 1.15 \cdot 10^{-10}$  Ф и найденным значениям емкостей  $C(0)$  и  $C_\infty$  соответствуют статическая и оптическая диэлектрические проницаемости  $\varepsilon_s = \varepsilon(0) = 10.3$  и  $\varepsilon_\infty = 3.4$ .

Величина статической диэлектрической проницаемости изучаемой пленки, которая составляет 10.3, существенно меньше диэлектрической проницаемости кристаллического кремния, которая, как известно, равна  $\sim 12$ . Мы обсудим этот результат далее.

#### 4.3. Диэлектрическая релаксация в пленках nc-Si

Частотные спектры  $\varepsilon'(v)$  и  $\varepsilon''(v)$ , полученные из измерения импеданса пленки nc-Si, показаны на рис. 5.

Хорошей аппроксимацией для этих спектров оказалось полуэмпирическое соотношение Коула–Коула [16,28]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-h}}, \quad 0 \leq h \leq 1, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_{\infty}$  — статическая и оптическая диэлектрические проницаемости, определенные выше;  $\omega = 2\pi\nu$  — циклическая частота и  $\tau$  — время дипольной релаксации.

Соотношение Коула–Коула, как известно, справедливо в том случае, когда в веществе присутствуют одновременно несколько типов диполей каждый со своим временем релаксации. Поэтому величина  $\tau$ , входящая в уравнение (4), является временем релаксации, усредненным по ансамблю групп диполей, представленных в изучаемой пленке nc-Si.

Аппроксимирующие кривые Коула–Коула показаны на рис. 5 штриховыми линиями. Из этого рисунка видно, что  $\varepsilon'(\nu)$  очень хорошо аппроксимируется во всем измеренном диапазоне частот, а для  $\varepsilon''(\nu)$  зависимость Коула–Коула обнаруживает хорошее совпадение только в области частот  $2 \cdot 10^2 \leq \nu \leq 10^6$  Гц. Найденной аппроксимации соответствуют следующие величины:  $\varepsilon_s = 10.8$ ,  $\varepsilon_{\infty} = 3.43$ ,  $\tau = 6 \cdot 10^{-2}$  с и  $h = 0.7$ . Здесь необходимо отметить близость величины  $\varepsilon_{\infty}$  с величинами  $\varepsilon'$ , определенными в оптическом диапазоне методом эллипсометрии.

Из сопоставления величин  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_{\infty}$ , соответствующих аппроксимации Коула–Коула с аналогичными величинами, определенными из измерения емкости, видна близость их числовых значений. Величина  $1-h$  также очень близка значению степени  $\beta$  в формуле (3). Кроме того, если считать, что  $A$  из формулы (3) это время релаксации, умноженное на  $2\pi$ , то  $\tau = A/2\pi = 6.4 \cdot 10^{-2}$  с, что также близко среднему времени дипольной релаксации, соответствующему аппроксимации Коула–Коула.

Статическая диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_s = 10.8$ , найденная из соотношения Коула–Коула, несколько больше аналогичной величины, найденной из уравнения (3), однако она также меньше значения  $\varepsilon_s = 12$ , характерного для кристаллического кремния. Мы полагаем, что существуют две причины, приводящие к уменьшению  $\varepsilon_s$  для пленки nc-Si по сравнению с  $\varepsilon_s$  c-Si. Первая причина связана с наличием воздушных пор в теле пленки и вторая — с тем, что в размерном распределении наночастиц, из которых состоит пленка, присутствует большая фракция частиц с размерами, меньшими 10 нм (см. вставку на рис. 1). В работе [29] приведены результаты расчетов диэлектрической проницаемости кремниевых наночастиц в зависимости от их размера. В соответствии с этими результатами статическая диэлектрическая проницаемость уменьшается при уменьшении диаметра частицы меньше 10 нм, причем для частиц с диаметром 10 нм ее величина находится в пределах от 11.2 до 10.1 в зависимости от используемой расчетной модели.

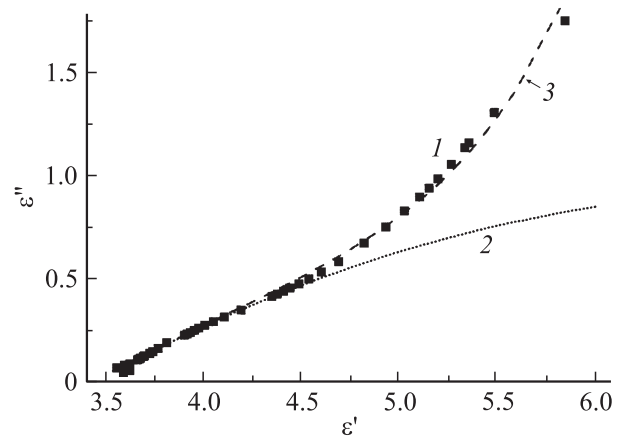


Рис. 6. 1 — Зависимость  $\varepsilon''(\varepsilon')$  для пленки nc-Si. Аппроксимация Коула–Коула без учета (2) и с учетом (3) вклада свободных носителей заряда.

Из рис. 5 видно, что в области частот  $\nu \leq 2 \cdot 10^2$  Гц существует заметное расхождение между аппроксимирующей функцией Коула–Коула и экспериментальной зависимостью  $\varepsilon''(\nu)$ .

Причина такого расхождения заключается в том, что соотношение Коула–Коула, которое описывает релаксацию дипольных моментов в диэлектрике, не учитывает наличие свободных электрических зарядов. В исследуемой же пленке nc-Si свободные заряды присутствуют, о чем говорит ненулевая DC проводимость, величина которой, как отмечалось выше, составляет при температуре  $T = 297$  К  $\sigma(0) = 9 \cdot 10^{-10}$  Ом $^{-1}$ м $^{-1}$ . В соответствии с работами Бэртона, Накаджимы, Намикавы (Barton, Nakajima, Namikawa) [30–32] частота  $\nu_m$ , соответствующая максимуму дисперсии для  $\varepsilon''(\nu)$ , связана с величиной  $\sigma(0)$  соотношением:  $\sigma(0) = p(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\varepsilon_0 2\pi\nu_m$ , где числовой коэффициент  $p$  приблизительно равен 1. Из рис. 5 видно, что аппроксимирующая функция Коула–Коула достигает максимума при частоте  $\nu_m = 2.5$  Гц, и эта величина хорошо согласуется с экспериментальным значением  $\sigma(0)$  при использовании формулы Бэртона–Накаджимы–Намикавы.

Для того чтобы учесть проводимость, связанную со свободными электрическими зарядами, соотношение (4) следует записать в виде

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-h}} + \frac{\sigma(0)}{\varepsilon_0\omega}. \quad (5)$$

Аппроксимация спектра  $\varepsilon''(\nu)$  изучаемой пленки показана штриховой линией на рис. 5 (кривая 5), из которой видно, что функция (5) дает, хорошее приближение экспериментальной зависимости  $\varepsilon''(\nu)$ .

Влияние свободных электрических зарядов на диэлектрические свойства пленки nc-Si весьма наглядно проявляется на графике Коула–Коула, на котором для каждой частоты величина  $\varepsilon''$  изображается как функция величины  $\varepsilon'$  (см. рис. 6).

Из приближения Коула–Коула (см. кривую 2 на рис. 6) следует, что функция  $\varepsilon''(\varepsilon')$  должна иметь вид части полуокружности, центр которой находится ниже оси абсцисс  $\varepsilon'$ . Пересечение этой окружности с осью  $\varepsilon'$  при  $\omega = 0$  и  $\omega \rightarrow \infty$  дает величины  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_\infty$ .

На рис. 6 показана только часть полуокружности, которая соответствует измеренному диапазону частот, поэтому величина  $\varepsilon_s = 10.8$  находится вне поля зрения рисунка, пересечение же полуокружности с осью  $\varepsilon'$  при  $\omega \rightarrow \infty$  ясно видно и соответствует  $\varepsilon_\infty = 3.4$ . На этом же рисунке приведена аппроксимация, соответствующая функции (5) (кривая 3), аналогичная аппроксимации, изображенной на рис. 5.

#### 4.4. АС проводимость пленок nc-Si

Для установления природы переноса электрических зарядов в пленках nc-Si была исследована частотная зависимость удельной проводимости  $\sigma_{AC}(\nu)$ :

$$\sigma_{AC}(\nu) - \sigma(0) = \varepsilon_0 2\pi\nu \varepsilon''(\nu).$$

График  $\sigma_{AC}(\nu) - \sigma(0)$  в логарифмическом масштабе для анализируемой в этой статье пленки приведен на рис. 7. Из этого графика видно, что  $\sigma_{AC}(\nu)$  во всем измеренном диапазоне частот хорошо аппроксимируется степенной функцией:  $\sigma_{AC}(\nu) = \sigma(0) + A\nu^s$  с  $s = 0.74$ . Такое поведение  $\sigma_{AC}(\nu)$  означает, что электрический транспорт в пленке имеет прыжковый характер, что в свою очередь является проявлением неупорядоченности структуры той части пленки, по которой происходит перенос зарядов.

В настоящее время существует несколько теоретических моделей, описывающих прыжковую проводимость в неупорядоченных твердых телах. Все эти модели дают степенную зависимость АС проводимости от частоты переменного электрического поля:  $\sigma(\nu) \propto \nu^s$ . Однако числовые значения показателя степени  $s$  различаются. Так, в моделях [33,34], согласно которым проводимость осуществляется в результате туннелирования электрических зарядов через энергетические барьеры, разделяющие близкие локализованные состояния: величина  $s$  определяется выражением

$$s = 1 + \frac{q}{\ln(\nu/\nu_{ph})}, \quad (6)$$

где  $q = 4$  или  $5$  в зависимости от теоретической модели и  $\nu_{ph} \approx 10^{12}$  Гц — фононная частота.

Из соотношения (6) следует, что величина  $s$  с увеличением частоты должна уменьшаться. Однако такое поведение  $s$  противоречит нашим экспериментальным данным, а также данным большого числа других экспериментов [17].

В настоящее время достаточно твердо установлено, что в процессах проводимости неупорядоченных твердых тел большую роль играют перколяционные процессы, в результате которых электрический транспорт

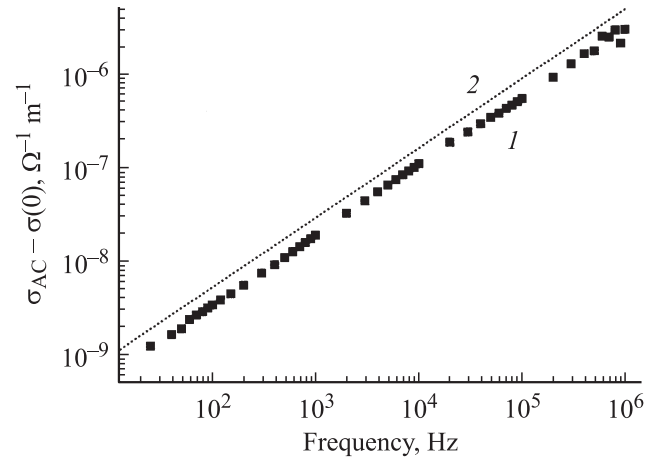


Рис. 7. 1 — частотная зависимость АС проводимости пленки nc-Si; 2 — зависимость  $\sigma_{AC}(\nu)$ , определяемая моделью DCA (см. текст) с использованием экспериментально измеренных значений  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_\infty$  и  $\sigma(0)$ .

происходит по траекториям с наименьшим сопротивлением (перколяционным траекториям) [34,35]. Проводящие свойства перколяционных траекторий определяются структурой кластеров (перколяционных кластеров), составляющих проводящую оболочку твердого тела.

В сильно неупорядоченных твердых телах перколяционные траектории на малых масштабах проявляют фрактальную структуру, в результате чего их фрактальная размерность  $d_f$  оказывается больше, чем топологическая  $D$  (например, фрактальная размерность траектории броуновской частицы  $d_f = 2$ , при топологической  $D = 1$ ) [35].

В этой связи отметим теоретические работы [17–19], в которых сформулирована модель диффузионного кластерного приближения — DCA.

В указанных работах утверждается, что в перколяционном режиме наибольший вклад в АС проводимость дают так называемые диффузионные кластеры, фрактальная размерность которых находится в пределах 1.1–1.7. Данное утверждение означает, что фрактальная структура таких кластеров более простая, чем структура многосвязных перколяционных кластеров, образующихся в проводящем веществе выше перколяционного порога (backbone кластеры), фрактальная размерность которых 1.7 [35]. Одновременно с этим структура диффузионных кластеров, более разветвленная, чем сеть односвязных кластеров, обрыв каждого из которых приводит к исчезновению тока, текущего через него (*redbonds*). Фрактальная размерность *redbonds* кластеров составляет 1.1 [35].

В отмеченных работах получена универсальная зависимость безразмерной комплексной проводимости

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma_{AC}(\nu) + i\sigma''(\nu)}{\sigma(0)}$$



от безразмерной частоты

$$\tilde{\omega} = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\sigma(0)} 2\pi\nu.$$

Данная зависимость определяется следующим выражением:

$$\ln \tilde{\sigma} = \left( \frac{i\tilde{\omega}}{\tilde{\sigma}} \right)^{\frac{d_f}{2}}. \quad (7)$$

Фрактальная размерность  $d_f$  в формуле (7) является подгоночным параметром. В результате обработки большого числа экспериментальных зависимостей в [18,19] найдено, что наилучшее совпадение в диапазоне частот  $\nu > 1$  Гц достигается при значении  $d_f = 1.35$ .

Мы сопоставили найденную нами зависимость  $\sigma_{AC}(\nu)$  с величинами, определяемыми формулой (7). Здесь необходимо заметить, что комплекснозначное уравнение (7) не имеет аналитического решения и должно решаться численно. Однако в области низких частот  $\omega \rightarrow 0$  уравнение (7) можно записать в виде  $\tilde{\sigma} - 1 = (i\tilde{\omega})^{\frac{d_f}{2}}$  и соответственно

$$\sigma_{AC}(\nu) - \sigma(0) = \sigma(0)^{(1-\frac{d_f}{2})} \cos\left(\frac{\pi d_f}{4}\right) (2\pi\varepsilon_0\Delta\varepsilon)^{\frac{d_f}{2}} \nu^{\frac{d_f}{2}}, \quad (8)$$

где  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ .

Подстановка в формулу (8) экспериментально найденных значений  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_\infty$ ,  $\sigma(0)$  и  $s \equiv d_f/2 = 0.74$  дает аппроксимирующую зависимость для  $\sigma_{AC}(\nu)$ , соответствующую модели DCA и показанную на рис. 7. Из рисунка видно, что рассчитанная зависимость достаточно хорошо аппроксимирует экспериментальную кривую  $\sigma_{AC}(\nu)$  во всем измеренном диапазоне частот. Вместе с тем рассчитанная зависимость дает значения  $\sigma_{AC}$ , примерно в 1.5 раза большие, чем экспериментальные. Такое расхождение мы связываем с возможными погрешностями при определении числовых величин  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_\infty$  и  $\sigma(0)$ .

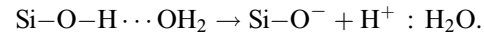
#### 4.5. Протонная проводимость пленок nc-Si

Одной из возможных причин, которая может привести к погрешности измерения  $\sigma(0)$  пленки nc-Si, является зависимость  $\sigma(0)$  от влажности окружающего воздуха.

Качественно нами установлена следующая закономерность: чем выше влажность лабораторного воздуха, тем выше (при постоянной температуре) проводимость  $\sigma(0)$  пленок, подобных пленке, анализируемой в статье. И наоборот, если предварительно прогреть пленку при температуре около 200°C в течение времени, больше 15 мин, и затем охладить ее до первоначальной температуры, то проводимость пленки уменьшится почти на 2 порядка величины. Таким образом, наличие воды в окружающей пленку атмосфере существенно изменяет ее проводящие свойства.

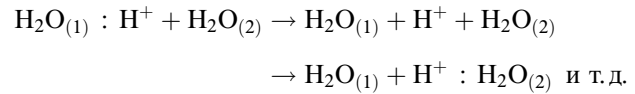
В работах [36,37] подобное явление наблюдалось при изучении ионной проводимости в стеклах из плавленого кварца. В этих работах показано, что при наличии на

поверхности стекол связей Si–O–H молекулы H<sub>2</sub>O образуют с ними комплексы, удерживаемые водородными связями. Эти комплексы могут диссоциировать, образуя свободные молекулы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и связанные группы Si–O<sup>-</sup> по схеме:



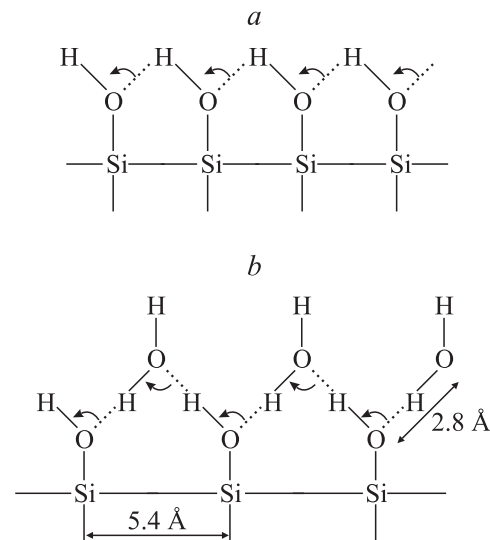
Точками здесь обозначена водородная связь между атомами H и O.

Диссоциированный протон H<sup>+</sup> при этом может захватываться соседней молекулой H<sub>2</sub>O:



Подобная схема позволяет осуществить протонный транспорт вблизи поверхности стекла.

Возвращаясь к пленкам nc-Si, отметим, что частицы, используемые для нанесения пленок, представляют собой гидрогенизированный нанокристаллический кремний. Однако при экспонировании этих частиц в атмосферном воздухе на их поверхности образуется оболочка SiO<sub>x</sub>, 0 ≤ x ≤ 2. В [38,39] проведен расчет кинетики взаимодействия молекул H<sub>2</sub>O с цепочными структурами SiO<sub>2</sub>. В этих работах показано, что молекулы H<sub>2</sub>O при взаимодействии с поверхностными группами SiO<sub>2</sub> весьма эффективно разрывают связи Si–O–Si с образованием групп Si–O–H. В результате последующего взаимодействия молекул H<sub>2</sub>O и групп Si–O–H возникают ионы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, которые, обладая высокой подвижностью, могут давать заметный вклад в протонный транспорт вдоль цепочки SiO<sub>2</sub>.



**Рис. 8.** Диаграммы для иллюстрации механизма коллективной протонной проводимости, связанного: *a* — с ассоциированными группами Si–O–H; *b* — со взаимодействием молекул воды с гидроксильными группами. Стрелками на диаграммах показано направление переноса положительного заряда.

Кроме рассмотренного процесса, возможна также коллективная протонная проводимость, связанная с ассоциированными группами Si–O–H, т.е. с группами, объединенными водородными связями, как показано на диаграмме (рис. 8, *a*) [40]. Стрелками на диаграмме показано направление переноса положительного заряда.

Коллективная протонная проводимость возможна также при взаимодействии молекул воды с гидроксильными группами, в результате которого возникает поверхностная структура, изображенная на рис. 8, *b*. Так как длина группы O...H–O находится в пределах 2.5–2.9 Å [41], угол между связями H–O–H примерно равен 104°, то существует хорошее пространственное согласование элемента данной поверхностной структуры с постоянной решетки кристаллического кремния, которая, как известно, составляет 5.4 Å.

Применительно к пленкам nc-Si, анализируемым в этой статье, имеется прямое доказательство существования подобных структур. Ранее при изучении ИК спектров порошков nc-Si, аналогичных использованным в этом исследовании, показано, что в спектрах присутствует широкая интенсивная полоса, максимум которой находится около 3420 см<sup>-1</sup> [42]. В работах [43,44] эта полоса связывается с колебанием O–H в водородно-связанных гидроксильных группах. Также в работе [42] показано, что при нагревании частиц nc-Si до 400°C интенсивность полосы вблизи 3420 см<sup>-1</sup> заметно уменьшается и при этом возрастает интенсивность узкой полосы с максимумом вблизи 3750 см<sup>-1</sup>, которая идентифицируется с колебанием O–H в изолированной группе Si–O–H. Подобное поведение интенсивностей полос 3420 и 3750 см<sup>-1</sup> означает, что ассоциированные группы Si–O–H при нагревании частицы nc-Si становятся изолированными. Соответственно при нагревании должна уменьшаться и протонная проводимость, связанная с этими группами.

Таким образом, зависимость проводимости  $\sigma(0)$  изучаемых в данной работе пленок nc-Si от влажности окружающего воздуха вместе с температурным поведением полос поглощения, связанных с группами Si–O–H, позволяет утверждать, что в темновую проводимость постоянного тока пленок nc-Si основной вклад вносит протонная проводимость.

## 5. Заключение

Методами оптической эллипсометрии и импеданс-спектроскопии, в диапазонах частот  $5 \cdot 10^{14}$ – $10^{15}$ ;  $10$ – $10^6$  Гц, измерены действительная и мнимая диэлектрические проницаемости пленок nc-Si, полученных осаждением на стеклянные, кварцевые и алюминиевые подложки наночастиц кремния из водных и этанольных зольей.

В измеренных диапазонах частот величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  изменяются в пределах 2.1–1.1; 3.4–6.2 и 0.25–0.75; 0.08–1.8 соответственно. Из ЕМА анализа спектров  $\epsilon'$

и  $\epsilon''$  сделан вывод о том, что в процессах отражения света пленки nc-Si в среднем можно рассматривать как двухкомпонентную среду, состоящую из SiO и воздушных промежутков с пористостью 50%.

Показано, что в диапазоне частот  $10$ – $2 \cdot 10^6$  Гц дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости пленок хорошо аппроксимируется полуэмпирическим соотношением Коула–Коула с учетом влияния свободных электронов, определяющих темновую проводимость пленок на постоянном токе.

Из анализа частотных зависимостей АС проводимости исследованных пленок сделан вывод о том, что процесс АС проводимости хорошо описывается моделью кластерного диффузионного приближения.

Зависимость темновой проводимости пленок от влажности окружающего воздуха, а также температурная зависимость полос поглощения, связанных с ассоциированными группами Si–O–H, позволяет сделать вывод о том, что в диапазоне частот, меньших  $2 \cdot 10^2$  Гц, проводимость определяется транспортом протонов через водородно-связанные гидроксильные группы, находящиеся на поверхности наночастиц кремния.

Данная работа частично поддержана грантами РФФИ № 09-02-12325-офи\_м и 10-02-92000-ННС\_a.

## Список литературы

- [1] D. Jurbergs, E. Rogojina, L. Mongolini, U. Kortshagen. Appl. Phys. Lett., **88**, 233 116 (1–3) (2006).
- [2] A. Anopchenko, A. Marconi, E. Moser, S. Prezioso, M. Wang, L. Pavesi, G. Pucker, P. Bellutti. J. Appl. Phys., **106**, 033 104 (2009).
- [3] J. De la Torre, G. Bremond, M. Lemiti, G. Guillot, P. Mur, N. Buffet. Mater. Sci. Eng. C, **26**, 427 (2006).
- [4] R.B. Min, S. Wagner. Appl. Phys. A, **74**, 541 (2002).
- [5] R. Tsu. Appl. Phys. A, **71**, 391 (2000).
- [6] G. Conte, M.C. Feliciangeli, M.C. Rossi. Appl. Phys. Lett., **89**, 022 118 (2006).
- [7] K. Wang, H. Chen, W.Z. Shen. Physica B, **336**, 369 (2003).
- [8] O. Saadame, S. Lebib, A.V. Kharchenko, C. Longeaud, R. Roca I Cabarrocas. J. Appl. Phys., **93**, 9371 (2003).
- [9] 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**, 1460 (2009).
- [10] D. Kovalev, G. Polisski, M. Ben-Chorin, J. Diener, F. Koch. J. Appl. Phys., **80** (10), 5978 (1996).
- [11] L.E. Brus, P.F. Szajowski, W.L. Wilson, T.D. Harris, S. Schuppler, P.H. Citrin. J. Am. Chem. Soc., **117**, 2915 (1995).
- [12] M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, W. Schirmacher, M. Eberhard. Phys. Rev. B, **51**, 2199 (1995).
- [13] E. Axelrod, A. Givant, J. Shappir, Y. Feldman, A. Sa'ar. Phys. Rev. B, **65**, 165 429 (2002).
- [14] B. Urbach, E. Axelrod, A. Sa'ar. Phys. Rev. B, **75**, 205 330 (2007).
- [15] D.A.G. Bruggeman. Ann. Phys. (Leipzig), **24**, 636 (1935).
- [16] K.S. Cole, R.H. Cole. J. Chem. Phys., **9**, 341 (1941).
- [17] J.C. Dyre, T.B. Schrøder. Rev. Mod. Phys., **72** (3), 873 (2000).

- [18] T.B. Schröder, J.C. Dyre. Phys. Chem. Chem. Phys., **4**, 3173 (2002).
- [19] T.B. Schröder, J.C. Dyre. Phys. Rev. Lett., **101**, 025 901 (2008).
- [20] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет* (М., Мир, 1981) с. 316 [Пер. с англ.: R.M.A. Azzam, N.M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light* (Amsterdam–N.Y.–Oxford, North–Holland publishing company, 1977)].
- [21] *Handbook of ellipsometry*, ed. by G.H. Tompkins, E.A. Irene (N.Y., Heidelberg, William Andrew publishing, Springer, 2005).
- [22] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **17**, 6535 (1984).
- [23] D.E. Aspens. In: *Properties of Silicon* (London, UK, INSPEC, IEE 1988) chap. 2, p. 59; D.E. Aspens, A.A. Studna. Phys. Rev. B, **27**, 985 (1983).
- [24] S. Schuppler, S.L. Friedman, M.A. Marcus, D.L. Adler, Y.H. Xie, F.M. Ross, Y.J. Chabal, T.D. Harris, L.E. Brus, W.L. Brown, E.E. Chaban, P.E. Szajowski, S.B. Christman, P.H. Cirtin. Phys. Rev. B, **52**, 4910 (1995).
- [25] G. Zuter. Phys. Status Solidi A, **59**, K109 (1980).
- [26] K. Hubner. Phys. Status. Solidi A, **61**, 665 (1980).
- [27] A. Goswami, A.P. Goswami. Thin. Sol. Films, **16**, 175 (1973).
- [28] A. Moliton. *Applied Electromagnetism and Materials* (Springer Science and Business Media 2007) chap. 1, p. 8.
- [29] R. Tsu, D. Babić, L. Ioriatti, jr. J. Appl. Phys., **82** (3), 1327 (1997).
- [30] J.L. Barton. Berres Réfract., **20**, 328 (1966).
- [31] T. Nakajima, *1971 Annual Report, Conference on Electric Insulation and Dielectric Phenomena* (Washington, D.C., National Academy of Sciences, 1972) p. 168.
- [32] H. Namikawa. J. Non-Cryst. Sol., **18**, 173 (1975).
- [33] I.G. Austin, N.F. Mott. Adv. Phys., **18**, 41 (1969).
- [34] A. Hunt. Phil. Mag. B, **64**, 579 (1991).
- [35] M.B. Isichenko. Rev. Mod. Phys., **64** (4), 961 (1992).
- [36] Masakyuki Nogami, Yoshihiro Abe. Phys. Rev. B, **55** (18), 12 108 (1997).
- [37] Masayuki Nogami, Ritsuko Nagao, Cong Wong. J. Phys. Chem. B, **102**, 5772 (1998).
- [38] Mao-Hua Du, A. Kolchin, Hai-Ping Chenga. J. Chem. Phys., **119** (131), 6418 (2003).
- [39] Chao Cao, Yao He, J. Torras, E. Deumens, S.B. Trickey, Hai-Ping Cheng. J. Chem. Phys., **126**, 211 101 (2007).
- [40] L. Glasser. Chem. Rev., **75** (1), 21 (1975).
- [41] V.B.P. Leite, A. Cavalli, O.N. Oliveira, jr. Phys. Rev. E, **57** (6), 6835 (1998).
- [42] Н.Н. Кононов, Г.П. Кузьмин, А.Н. Орлов, О.В. Тихонович. ФТП, **39** (7), 868 (2005).
- [43] E.A. Wovchko, J.C. Camp, J.A. Glass, jr., J.T. Yates, jr. Langmuir, **11**, 2592 (1995).
- [44] B. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons, Ltd, 2004) p. 83.

Редактор Т.А. Полянская

## Dielectric and transport properties of thin films precipitated from sols with silicon nanoparticles

N.N. Kononov, S.G. Dorofeev\*, A.A. Ishchenko<sup>+</sup>, R.A. Mironov<sup>×</sup>, V.G. Plotnichenko<sup>×</sup>, E.M. Dianov<sup>×</sup>

Prokhorov Institute of General Physics,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia  
\* Department of Chemistry,  
Moscow State University,  
119991 Moscow, Russia  
+ Lomonosov State Academy  
of Fine Chemical Technology,  
119571 Moscow, Russia  
× Research Center of Fiber Optics,  
Russian Academy of Sciences,  
119333 Moscow, Russia

**Abstract** Dielectric properties of thin films deposited on solid substrates from colloidal solutions containing silicon nanoparticles (average diameter of 10 nm) were investigated by means of optical ellipsometry and impedance spectroscopy. We have found that the values of real  $\epsilon'$  and imaginary  $\epsilon''$  parts of complex dielectric constant  $\epsilon$  vary in the 2.1–1.1 and 0.25–0.75 ranges, respectively, for the frequency region from  $5 \cdot 10^{14}$  to  $10^{15}$  Hz. These values are much lower than those of crystalline silicon. By means of numerical simulation in the framework of effective-medium (Bruggeman) approximation we have shown that the experimental spectra of  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  could be explained with a good accuracy if we assume that silicon films are a porous medium consisting of silicon monoxide (SiO) and air voids with a fractional porosity of 0.5. The main reason of that is determined by influence on dielectric properties of films of outer shells of silicon nanoparticles interacting with atmospheric oxygen. In the frequency region of  $10$ – $10^6$  Hz the experimentally recorded  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  spectra of thin films of nanosized silicon are well approximated by combined Cole–Cole's semi-empirical dielectric dispersion law and the term determined by free electric charges. The recorded power frequency dependence of AC conductivity means, that the electric transport in the films is determined by hopping of electric charges in between silicon nanoparticles via localized states located in disordered tissue of the outer shells of these particles. It is found that at frequencies  $\leq 2 \cdot 10^2$  Hz the conductivity in the films is determined by a transport of protons via Si–OH groups located on the surface of silicon nanoparticles.