

**М. Г. ВИНОГРАДОВ,
С. И. КОНЯЕВ, Э. Г. КОСЦОВ, И. П. МИХАЙЛОВСКИЙ**
(Новосибирск)

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ДИОДОВ В ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ

Рассматриваются основные типы существующих тонкопленочных диодов, физические процессы, лежащие в основе их работы, и наиболее важные электрические характеристики. Показывается возможность использования тонкопленочных диодов в измерительной технике.

Наиболее характерной особенностью современного этапа развития тонкопленочной техники является интенсивная разработка пассивных и активных элементов. Успехи тонкопленочной схемотехники обязаны в первую очередь высокому качеству созданных в настоящее время таких пассивных элементов, как сопротивления и конденсаторы. Высокой надежностью и качеством отличаются также получаемые межэлементные соединения в тонкопленочных схемах. Меньшие достижения известны в области разработки тонкопленочных диодов (ТПД) и триодов (ТПТ), поэтому работы в этом направлении особенно важны. Совместное использование тонкопленочных активных и пассивных элементов, а также совершенствование тонкопленочной схемотехники позволят разработчикам электронной аппаратуры полностью реализовать возможности этой области микроэлектроники.

В настоящее время известны в основном два пути создания тонкопленочных структур с диодной характеристикой. Первый из них связан с изготовлением *p-n* структур на монокристаллических полупроводниковых пленках. При этом встает труднорешаемая проблема создания полупроводниковых пленок со свойствами, близкими к свойствам монокристалла. Более перспективным, с этой точки зрения, кажется второй путь — получение тонкопленочных приборов с диодной характеристикой на поликристаллических пленках с использованием физических эффектов, связанных с движением основных носителей. Разработанные на этой основе многослойные структуры, состоящие из металлических, полупроводниковых и диэлектрических пленок, имеют диодные вольт-амперные характеристики.

Следует подчеркнуть, что тонкопленочный прибор с диодной характеристикой представляет собой один из наиболее трудных объектов исследования. Это связано как с технологическими трудностями получения многослойных структур с необходимыми потенциальными барьерами между слоями, так и со сложностью интерпретации физических явлений в тонкопленочных структурах.

Основные типы и общие свойства ТПД

Все разновидности разрабатываемых в настоящее время тонкопленочных приборов с диодной характеристикой можно условно подразделить на три основных типа:

1) ТПД с использованием тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ), принцип действия которых основан на физических явлениях, протекающих в объеме полупроводниковой пленки.

2) ТПД на оксидных пленках, вентильные свойства которых обусловлены физическими явлениями на границе между пленкой металла и окислом.

3) ТПД на так называемых гетеропереходах, использующие физические явления, протекающие в граничных слоях материалов с различной шириной запрещенной зоны.

ТПД с использованием ТОПЗ наиболее изучены в настоящее время и представляют собой структуру металл-полупроводник-металл. Такая структура схематично показана на рис. 1, а. Изоляционная подложка 1 (обычно стеклянная или керамическая), на которой получают ТПД, может использоваться одновременно и для нанесения других элементов тонкопленочных схем. При изготовлении ТПД металлические 2, 4 и полупроводниковые 3 пленки большей частью получают методом вакуумного осаждения [1]. Сначала на подложку наносится пленка золота или теллура [2], которую условно можно назвать анодом. Затем наносится полупроводниковая пленка сульфида кадмия и пленка алюминия или индия, называемая катодом. Материал для пленок катода и анода выбирается с учетом работы выхода полупроводниковой пленки сульфида кадмия. Индий и алюминий имеют работу выхода меньшую, чем сульфид кадмия (эти металлы могут выполнять роль холодных катодов для электронов), а золото и теллур — большую. Последние образуют выпрямляющий контакт с полупроводниковой пленкой. Полупроводниковая пленка сульфида кадмия имеет относительно большую толщину (2—20 мк), а металлическая пленка — значительно меньшую (200—5000 Å).

ТПД второго типа отличаются структурно только средним слоем. Вместо полупроводниковой пленки в них используется слой окисла нижней металлической пленки, полученный, например, анодным оксидированием. В результате образуется структура металл-оксидный слой-металл. Наиболее часто в таких ТПД для изготовления нижнего и верхнего электродов используется титан и серебро соответственно. Анодное оксидирование для получения диэлектрической пленки проводят в электролитической ванне с электролитом, не растворяющим образующуюся пленку окисла. Толщины металлических и диэлектрических пленок примерно одинаковы и находятся в пределах от нескольких сотен до нескольких тысяч ангстрем.

ТПД третьего типа имеет более сложную структуру: металл-диэлектрик-полупроводник-металл [3]. Конструкция ТПД на гетеропереходах приведена на рис. 1, б. Верхний электрод 4 получают либо из индия, либо из серебра, а для напыления пленки нижнего электрода обычно используют алюминий. В качестве полупроводниковой пленки при изготовлении ТПД в основном находят применение пленка сульфида кадмия, толщина которой не отличается от толщины остальных пленок.

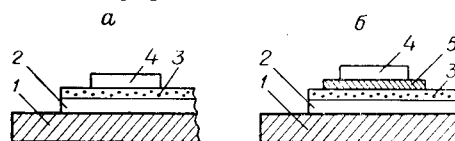


Рис. 1. Конструкции ТПД:

а — ТПД с использованием ТОПЗ и ТПД на оксидных пленках; б — ТПД на гетеропереходах; 1 — подложка; 2, 4 — металлические пленки; 3 — полупроводниковая или диэлектрическая пленка; 5 — полупроводниковая пленка.

Рассматривая наиболее существенные характеристики ТПД, следует в первую очередь отметить, что ТПД первого типа отличается большим быстродействием (время переключения порядка 10 *нсек* [2]) и большим отношением обратного сопротивления к прямому. Напряжение пробоя равно примерно 5—10 *в*. К недостаткам этих ТПД можно отнести сравнительно большие обратные токи (0,1 *ма* при 5 *в*). Кроме того, встречаются технологические трудности при получении достаточно толстых полупроводниковых пленок (2—20 *мк*).

Диоды на оксидных пленках, образованных на поверхности массивных образцов металла, известны сравнительно давно. Характеристики ТПД исследуются в ряде работ [4—6]. Эти приборы отличаются способностью работать при повышенных температурах.

Прямые токи величиной 1—3 *ма* появляются в ТПД этого типа только при напряжениях, больших 1—2 *в*, что ограничивает возможность работы с малыми сигналами.

В ТПД на гетеропереходах прямые токи достигают 5—10 *ма* уже при напряжениях порядка 0,4—0,5 *в* (рис. 2). Устойчивость же к воздействию температуры окружающей среды остается достаточно высокой. Получаемые в настоящее время ТПД на гетеропереходах имеют еще меньшие величины допустимых обратных напряжений (4—5 *в*), чем ТПД с использованием ТОПЗ, и несколько меньшие

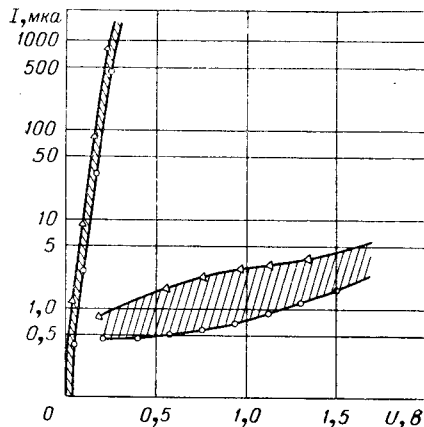


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики ТПД на гетеропереходах с учетом технологического разброса.

обратные токи (3—50 *мкА* при 3—4 *в*). Однако достаточная для практических целей технологическая повторяемость (см. рис. 2), высокое быстродействие и возможность работы с малыми сигналами делают этот тип ТПД перспективным для широкого использования в тонкопленочных схемах.

ТПД на оксидных пленках в этом отношении уступают только в чувствительности к малым сигналам, что в то же время может быть использовано и как преимущество при разработке тонкопленочных схем вычислительной техники, где очень широко используют ограничение сигналов по минимуму. Кроме того, ТПД на оксидных пленках могут быть изготовлены практически с более высокой повторяемостью, так как они имеют меньшее число слоев и толщина диэлектрической (оксидной) пленки в них может быть получена с более высокой точностью, чем толщина любой полупроводниковой пленки в процессе вакуумного осаждения.

Физические процессы в ТПД

Принципиальная особенность ТПД заключается в использовании основных носителей тока, в то время как в полупроводниковых приборах с *p-n* переходами решающую роль всегда играют неосновные носители. Нужно отметить, что выяснение физических основ работы ТПД сопряжено с большими трудностями вследствие еще недостаточной изученности физических процессов, происходящих в тонких пленках различных материалов. Эти трудности связаны, в частности, со сложностью

структуры поликристаллических пленок и спецификой явлений, происходящих в сильных электрических полях (10^5 — 10^6 в/см), имеющих место в тонких пленках.

В настоящее время наиболее изучены ТПД с ТОПЗ. Выпрямляющие свойства этих ТПД обусловлены различием свойств контактов верхней и нижней пленок с пленкой полупроводника, так как работа выхода у материала верхнего электрода меньше, чем у материала нижнего электрода. Между пленками золота и сульфида кадмия образуется выпрямляющий контакт, а между пленками индия и сульфида кадмия — омический контакт, который инжектирует электроны.

При включении напряжения в прямом направлении омический контакт не препятствует прохождению электронов в пленку сульфида кадмия из пленки индия, которая служит как бы резервуаром электронов, обеспечивающих поддержание ТОПЗ в пленке полупроводника. Величина прямого тока ТПД пропорциональна второй степени прикладываемого напряжения и обратно пропорциональна третьей степени толщины пленки сульфида кадмия [7, 8]. При небольших значениях прикладываемого напряжения как в прямом, так и в обратном направлениях наблюдается омическое поведение ТПД. В случае больших значений обратного напряжения ток через ТПД определяется электронной эмиссией в сильном электрическом поле у выпрямляющего контакта (эмиссия Шоттки [8]).

Один из существенных недостатков ТПД этого типа (наличие сравнительно больших обратных токов) можно устранить, если использовать при изготовлении более качественные полупроводниковые пленки. Наличие атомов каких-либо примесей в пленках приводит к появлению некоторых уровней, расположенных внутри запрещенной зоны и способных захватывать на время электроны, либо возвращая их в валентную зону, либо эмитируя их в зону проводимости. Эти уровни получили название ловушек. Плотность таких ловушек может существенно влиять на величину прямого и обратного токов.

Однако в настоящее время уже доказана невозможность сколь угодно значительного уменьшения плотности ловушек ниже 10^{16} см³. Кроме того, ловушки образуют области положительного пространственного заряда вблизи выпрямляющего контакта, поэтому у выпрямляющего контакта область отрицательного пространственного заряда оказывается очень узкой. В результате при обратном смещении вновь возникают значительные токи и большие емкости переходов. Оба эти недостатка могут быть устранены без существенного улучшения качества полупроводниковой пленки путем введения тонкого изолирующего слоя между полупроводниковой пленкой и выпрямляющим контактом. Такие усовершенствованные ТПД получили название ТПД на гетеропереходах.

Общей теории этих ТПД, объясняющей все замеченные закономерности, пока еще нет, можно дать лишь интерпретацию электронного механизма, объясняющего характер полученных результатов. В прямом смещении металлический электрод, расположенный у изолятора, положителен относительно омического контакта. При этом почти все приложенное напряжение падает на изоляционной пленке, поскольку ее сопротивление много больше, чем у полупроводниковой пленки. Ток, протекающий через прибор, определяется свойствами неоднородного перехода и теоретически описывается классическим уравнением эмиссии [9].

В случае приложения напряжения в обратном направлении область пространственного заряда в пленке CdS под воздействием напряжения

расширяется и уменьшает поле в изоляционной пленке. При этом прохождение обратного тока через прибор описывается аналогичным классическим уравнением эмиссии с учетом расширения области пространственного заряда.

Величина прямого тока у различных экземпляров ТПД определяется эмиссионными свойствами контактов. Кроме того, не исключена возможность ограничения пространственным зарядом тока, протекающего через диэлектрическую пленку, в условиях заполнения ловушек, плотность которых меняется экспоненциально с энергией [10].

Некоторые вопросы работы ТПД на оксидных пленках изложены в [4—6]. В частности, предполагается, что вентиляльные свойства приборов на основе TiO_2 обусловлены образованием электронно-дырочного перехода. Однако точно механизм работы этих выпрямителей пока не выяснен. Так, например, в [11] допускается, что структура $p-i-n$ образуется при формовке оксидного слоя в электролитической ванне. В процессе формовки часть оксидной пленки, прилегающая к металлу, приобретает свойства полупроводника n -типа, а противоположная часть, соприкасающаяся с электролитом — свойства полупроводника p -типа. Образование тонких слоев полупроводника с разной проводимостью по обеим сторонам оксидной пленки связывается с движением ионов разных знаков в процессе оксидирования.

Однако теория электронно-дырочного перехода не позволяет объяснить всех свойств ТПД. Хорошо известно, что удельное сопротивление оксидных пленок составляет около 10^{13} — 10^{15} $ом \cdot см$, т. е. концентрация носителей в них очень мала, а поэтому ширина запрещенного слоя в данном случае должна бы быть больше, чем толщина оксидной пленки. Далее, согласно результатам [11], с повышением температуры коэффициент выпрямления для оксидных ТПД увеличивается. Если бы выпрямление было связано с существованием электронно-дырочного перехода, то коэффициент выпрямления должен бы уменьшаться с ростом температуры окружающей среды.

Вероятно, вентиляльные свойства оксидных тонкопленочных структур можно объяснить асимметрией контактов. Действительно, в системе металл — оксидный слой — металл существует асимметрия переходов металл — оксидный слой и оксидный слой — металл, вследствие различия в технологических способах изготовления (первый переход образуется в электролитической ванне, второй — в процессе вакуумного осаждения). При оксидировании образование тонкой пленки окисла происходит непосредственно на поверхности металлической пленки и кристаллическая решетка оксидного слоя повторяет решетку металла. В этом случае можно допустить, что на границе металл — оксид отсутствуют поверхностные состояния.

Контакт оксидного слоя с металлической пленкой верхнего электрода оказывается более сложным. Этот контакт будет менее плотным (площадь фактического соприкосновения может составлять лишь несколько процентов всей площади пленки) и на контактирующих поверхностях будут неизбежно существовать поверхностные слои, затрудняющие переход электронов из электрода в оксидный слой.

Рассматриваемая асимметрия усугубляется существованием различных по размерам и количеству микронеровностей на поверхностях разных электродов. Эти микронеровности во много раз увеличивают напряженности полей у электрода по сравнению со средними. У каждого электрода это увеличение напряженности электрических полей разное, что и приводит к асимметрии электропроводности.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Были проведены исследования ТПД на оксидных пленках и на гетеропереходах, имевших активную поверхность 10^{-2} и $3 \cdot 10^{-4}$ см² и плотность размещения 9 диодов/см².

В ТПД на основе окислов титана для получения верхнего электрода использовалось серебро. Оксидирование нижнего электрода из пленки титана производилось в электролитической ванне с нерастворяющим электролитом. Полученные таким образом тонкопленочные приборы имели диодную характеристику. Вольт-амперные характеристики с учетом технологического разброса приведены на рис. 3. У большинства ТПД этого типа прямые токи порядка 2—3 ма наблюдаются при напряжении более 0,8—1 в. Максимально допустимые прямые то-

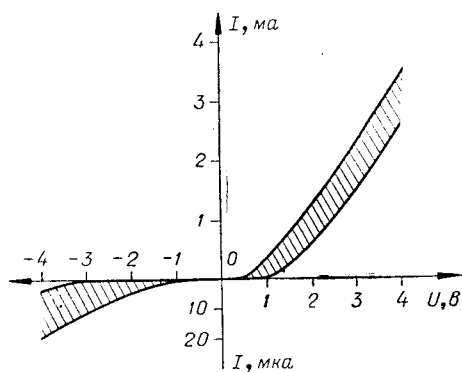


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики ТПД на оксидных пленках с учетом технологического разброса.

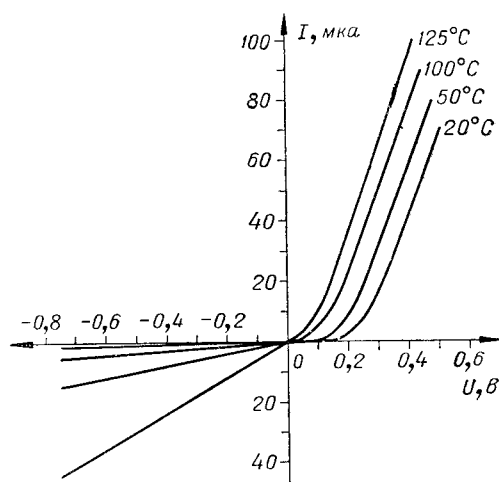


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики ТПД в диапазоне температур 20—125°С.

ки достигают 5—7 ма. Величина обратных токов при 4—5 в напряжения не превышает нескольких десятков микроампер.

Работоспособность ТПД на пленках окислов титана сохраняется вплоть до +200°С. Кроме того, отмечается также наличие стабильности параметров ТПД этого типа во времени. Длительное хранение на складе в течение 2,5 лет практически не оказало влияния на вольт-амперные характеристики ТПД.

В исследованиях ТПД на гетеропереходах в качестве полупроводниковой пленки использовалась пленка сульфида кадмия. Вольт-амперные характеристики ТПД этого типа в логарифмическом масштабе с учетом технологического разброса (для 40 образцов) приведены на рис. 2. Особенностью этих ТПД по сравнению с другими типами является большая крутизна вольт-амперной характеристики. Кроме того, прямые токи значительной величины имеют место при гораздо меньших напряжениях (0,2—0,4 в). Обратные токи при напряжениях 3—4 в достигают 10—40 мкА.

Устойчивость ТПД с гетеропереходами к воздействию температуры окружающей среды исследовалась в диапазоне 20°—125°С. Испытания проводились на измерительной установке, имеющей камеру тепла и обеспечивающей автоматическое получение графических зависимостей с помощью двухкоординатного самописца. Значение прямого тока исследуемого ТПД ограничивалось с целью сохранения образца. Вольт-амперные

характеристики при разных значениях температуры окружающей среды приведены на рис. 4. Наибольший интерес представляет определение характеристик обратного тока. Можно отметить, что, начиная со 100°C , обратный ток значительно увеличивается.

Предварительные исследования стабильности во времени ТПД на гетеропереходах производились в темной экранированной камере в течение 220 ч. Для всех исследованных ТПД был установлен одинаковый электрический режим (прямой ток 2 ма). После 100 ч работы для большинства образцов величина прямого тока увеличивалась на 200—300%. Нужно отметить, что для ТПД на пленках окислов титана, находящихся в таких же условиях, изменение величины прямого тока происходило в значительно меньшей степени.

Увеличение тока со временем для ТПД на гетеропереходах, вероятно, можно объяснить свойствами полупроводниковой пленки сульфида кадмия (гигроскопичностью и т. п.). Было отмечено, например, что ТПД этого же типа, покрытые специальным лаком, в течение 8 месяцев складского хранения не изменили существенно своих параметров.

Проведенные предварительные исследования быстродействия ТПД подтверждают возможность получения ТПД с малым временем переключения. Быстродействие ТПД должно быть выше быстродействия диодов с $p-n$ переходом, так как работа ТПД связана только с основными носителями. Исследования переходной характеристики ТПД показали, что наиболее существенным фактором, ограничивающим быстродействие, является междуэлектродная емкость. Величина этой емкости может быть значительно снижена за счет уменьшения площади электродов ТПД. Интересно отметить, что с уменьшением площади электродов в пределах от 10^{-2} до $3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ прямой ток ТПД почти не изменяется (остается в пределах технологического разброса). Это обстоятельство лишний раз подтверждает предположение о том, что работающим участком, очевидно, является только один из микрокристалликов [12]. Следовательно, принципиально возможно уменьшить ТПД до размеров мик-

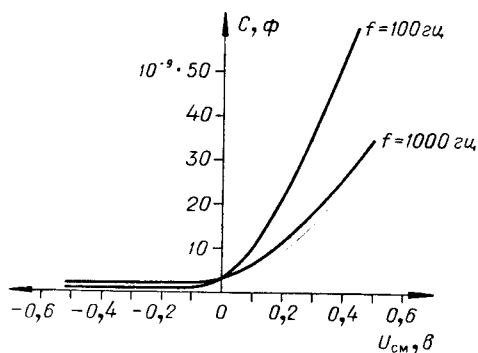


Рис. 5. Зависимость емкости ТПД от напряжения смещения.

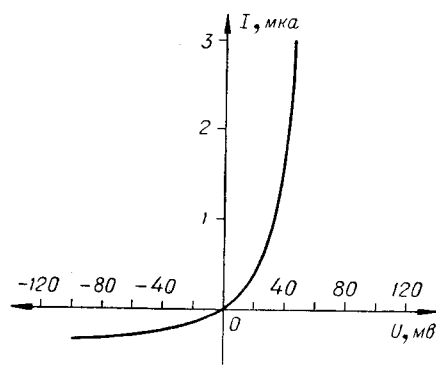


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика ТПД на гетеропереходах в области малых сигналов.

рокристаллика, т. е. до 10^{-6} — $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2$. Естественно, что при этом междуэлектродная емкость резко уменьшается.

Для измерения поверхностных барьеров в ТПД была исследована зависимость емкости ТПД от постоянного смещения (рис. 5), качественный анализ которой с помощью известных методов (см., например, [2]) подтвердил основные предположения, касающиеся физических процессов, описанных выше.

ТПД можно рассматривать не только как одну из составляющих компонент микросхемы, но и как отдельный элемент, специфические характеристики которого позволяют использовать его в измерительной технике. В первую очередь это может касаться вопроса использования ТПД для детектирования малых сигналов. Известно, что при работе с сигналами, меньшими по амплитуде $0,1 \text{ в}$, встречаются определенные трудности в случае использования обычных полупроводниковых диодов, например, кремниевых. Отношение величины прямого тока к обратному обычно близко к 1 у лучших образцов полупроводниковых приборов при напряжениях $30\text{—}50 \text{ мв}$. Экспериментальные данные показывают, что в этом отношении ТПД имеют существенное преимущество: начиная с 30 мв , отношение прямого тока к обратному равно 5 и затем с ростом напряжения (рис. 6) резко увеличивается.

Принципиальная возможность получения малых значений между-электродных емкостей расширяет перспективы использования ТПД в диапазоне высоких частот, где, по-видимому, наиболее полно могут быть реализованы другие преимущества тонкопленочных приборов, их малые размеры в частности. Реальным ограничением здесь еще является малое значение допустимых обратных напряжений в ТПД, получаемых в настоящее время.

Работоспособность ТПД в широком диапазоне температур позволяет применять их для конструирования измерительных приборов, работающих в тяжелых эксплуатационных условиях (например, в «горячих» цехах).

Целесообразным представляется использование также емкостных свойств ТПД в измерительной технике. Характер зависимости емкости ТПД от смещения может в довольно широких пределах изменяться технологическими приемами изготовления. От обычных полупроводниковых диодов, предназначенных для этих же целей, ТПД отличается меньшими требуемыми напряжениями смещения и большими абсолютными значениями изменяющейся емкости.

Наибольший выигрыш в использовании ТПД может быть получен при разработке тонкопленочных схем для измерительной аппаратуры, когда все остальные компоненты: триоды, сопротивления, конденсаторы, межэлементные соединения — тоже являются тонкопленочными.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Holland. Vacuum deposition of thin films. London, 1956.
2. R. Zuleeg. Electrical evaluation of thin films CdS diodes and transistors.— Solid State Electronics, 1963, v. 6, N 6, p. 645—655.
3. R. S. Muller, R. Zuleeg. Vapor deposited, thin-film heterojunction diodes.— J. Appl. Phys., 1964, v. 35, N 5, p. 1550—1556.
4. C. S. Peet, A. E. Middleton. Analysis of high temperature reduced TiO_2 rectifier characteristics.— Phys. Rev., 1952, v. 86, N 4, p. 647.
5. Т. И. Комолова, Д. Н. Наследов. Электрические свойства выпрямителей на основе TiO_2 .— Радиотехника и электроника, 1959, № 6.
6. Т. И. Комолова, Д. Н. Наследов. Исследование статистических вольт-амперных характеристик выпрямителей на основе полупроводящей двуокиси титана.— ФТТ, 1961, т. III, вып. 11.
7. Murray A. Lampert. Injection currents in insulators.— Proceeding of the IRE, 1962, v. 50, N 8, p. 1781.
8. R. Zuleeg, R. S. Muller. Space-charge-limited currents and Schottky-emission currents in thin-film CdS.— Solid State Electronics, 1964, v. 7, N 8, p. 575.

9. А. И. Добрецов. Электронная и ионная эмиссия. М., Гостехиздат, 1960.
10. A. Rose. Space-charge-limited currents in solids.— Phys. Rev., 1955, v. 97, p. 1538.
11. А. П. Белова, Л. Г. Горская, Л. Н. Зактейм. Электрические свойства тонких оксидных слоев на алюминии, тантале, цирконии.— ФТТ, 1961, т. 3, вып. 6.
12. Э. Г. Косцов, И. П. Михайловский. Тонкопленочные конденсаторы и возможность их использования в измерительной технике.— Автометрия, 1965, № 6.

*Поступила в редакцию
24 августа 1965 г.*