

ренной при инжекции контактным электронным лучом (линейный участок); 4) результаты измерений при наличии двух электродов плохо повторяются.

Приведенные данные показывают, что условия у инжектирующего контакта в значительной степени, а во многих случаях полностью определяют поведение системы МДМ. Использование электронного луча позволяет создать заведомо инжектирующий контакт и исследовать прохождение ТОПЗ в диэлектриках.

В заключение авторы приносят благодарность Л. Н. Стерилюхиной за проведенные измерения ВАХ пленок германата висмута в системе МДМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Симмонс Дж. Прохождение тока сквозь тонкие диэлектрические пленки.— В кн.: Технология тонких пленок (справочник). М., «Сов. радио», 1977, с. 345—400.
2. Яснопольский Н. Л., Сергейчева Л. Н., Индришенок В. И. Исследование токов в тонких слоях диэлектриков методом электронного контакта.— В кн.: Вопросы пленочной электроники. М., «Сов. радио», 1966, с. 407—418.
3. Косцов Э. Г. Влияние особенностей микрорельефа поверхности электродов на характер нарушения электрической прочности диэлектрических пленок.— «Изв. высш. учеб. заведений. Сер. физ.», 1970, № 7, с. 32—36.
4. Бронштейн И. М., Фрайман Б. С. Вторичная электронная эмиссия. М., «Наука», 1969.
5. Гудаев О. А., Косцов Э. Г., Малиновский В. К., Покровский Л. Д. Электрические и фотоэлектрические свойства пленок германата висмута.— «Автометрия», 1978, № 1, с. 96—102.
6. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М., «Мир», 1973, с. 33.
7. Lenzo R. V. Light-and electric-field-dependent oscillation of space-charge-limited current in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.— «J. Appl. Phys.», 1972, vol. 43, N 3, p. 1107—1112.

Поступила в редакцию 16 сентября 1977 г.

УДК 539.216.2 : 537.311.33

**О. А. ГУДАЕВ, Э. Г. КОСЦОВ, В. К. МАЛИНОВСКИЙ,
Л. Д. ПОКРОВСКИЙ**

(Новосибирск)

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ГЕРМАНАТА ВИСМУТА

1. Вопросы создания оптоэлектронных элементов методами интегральной технологии становятся в последнее время все более насущными. Специфика пленочного состояния, связанная с контактными явлениями, взаимной диффузией компонент, структурой пленок, определяет как электрические, так и оптические свойства устройств на их основе. Ниже приведены результаты исследований пленок германата висмута — одного из перспективных материалов для оптоэлектроники. Цель работы — комплексное изучение свойств пленок разной толщины, выращенных в идентичных технологических условиях, и выявление их отличий от свойств массивных образцов, уже нашедших применение в практических устройствах.

Таблица 1

Время напыления, ч	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
Толщина, мк	0,1	0,54	0,81	1,6	2,2
Средний размер зерна, мк	0,1	0,4	0,48	0,6	0,52

2. Пленки германата висмута получены методом ВЧ распыления. Технические параметры, характеризующие процесс осаждения, были следующими: рабочая частота ~ 30 МГц, стартовый вакуум 10^{-6} тор, рабочий вакуум $7 \cdot 10^{-3}$ тор при парциальных давлениях кислорода и аргона 30 и 70% соответственно. Скорость осаждения регулировалась смещением, поддерживаемым на мишени, и составляла 0,2 нм/с. Диаметр мишени ~ 120 мм. Состав шихты соответствовал $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Образцы приготавливались на подложках из стекла, в качестве электрода использовались пленки Al. Температура подложек при выращивании варьировалась от 20 до $\sim 500^\circ\text{C}$. Для исследований была подготовлена партия образцов, выращенных при $T_{\text{п}}=450^\circ\text{C}$ с разным временем роста и соответственно с разными толщинами.

3. Фазовый состав пленок $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ в зависимости от времени ВЧ распыления определялся по дифракционным картинам, полученным на отражение в электронно-оптической установке ЕФ-5 при напряжении 50 кВ. Данные расшифровки электронограмм приведены в табл. 1. В тонких ($\sim 0,1$ мк) слоях наблюдается ГЦК фаза $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (рис. 1, а). При увеличении толщины на электронограммах наблюдаются ОЦК фазы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (см. рис. 1, б). Последующее увеличение толщины приводит к более четкому разрешению линий с большими hkl . Размеры зерен на поверхности пленок определялись с помощью угольных реплик с оттенением хромом под углом 45° . Реплики изучались в электронном микроскопе BS-513A (напряжение 80 кВ). Зависимость размеров зерен от толщины приведена на рис. 2 и в табл. 1. Микрофотографии рельефа с увеличением 10^4 показаны на рис. 3.

4. Для исследования характера прохождения тока в пленках применялся метод электронного контакта [1]. Это позволяло создавать инжектирующий контакт, необходимый для изучения объемных свойств диэлектрика. Получение такого контакта на границе раздела металла и широкозонного диэлектрика (в структуре МДМ) связано с серьезными трудностями [1, 2].

На рис. 4 приведены темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) пленок $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ разной толщины, полученные методом электронного контакта. ВАХ имеют участки: линейный, квадратичный (тангенс наклона $1,8 \div 2,0$) и крутого возрастания тока. Линейный участок ВАХ связан с собственной проводимостью слоя. Поскольку ширина за-

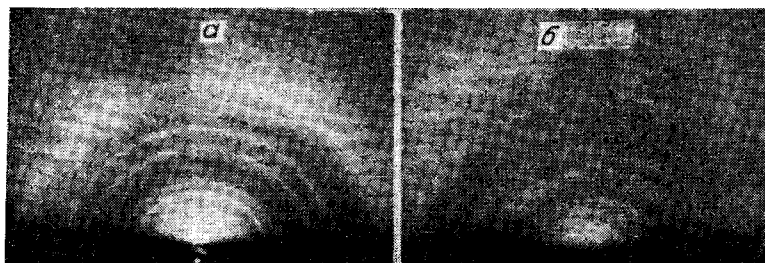


Рис. 1. Электронограммы пленок германата висмута:
а — 0,1; б — 0,54; 0,81; 1,6; 2,2 мк.

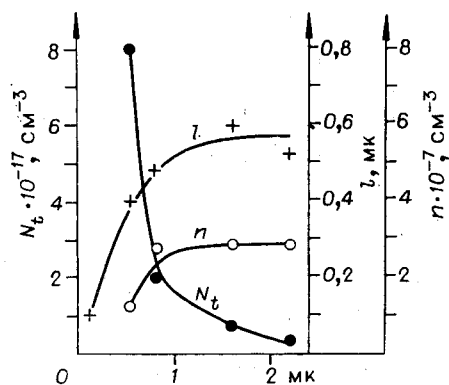


Рис. 2. Зависимость среднего размера зерен (l), концентрации ловушек (N_t) и концентрации электронов в зоне проводимости (n_0) от толщины пленки.

прещенной зоны германата висмута $\sim 3,2$ эВ [3], концентрация электронов, термически активированных при комнатной температуре в зону проводимости из валентной зоны, мала, то и собственная проводимость может иметь только примесный характер. Концентрация свободных носителей в зоне проводимости связана как с концентрацией примес-

ных центров, так и с концентрацией нейтральных ловушек. Присутствие ловушек в слое приводит к уменьшению концентрации собственных носителей. В случае одного донорного и одного ловушечного уровней расчет [4] приводит к следующей зависимости концентрации свободных электронов n_0 в зоне проводимости от концентрации донорных N_d и ловушечных N_t центров:

$$n_0 = (N_d/g) \exp [(E_t - E_c)/kT] [1 / ((N_t/N_d) - 1)]. \quad (1)$$

С увеличением N_t/N_d собственная проводимость уменьшается. В табл. 2

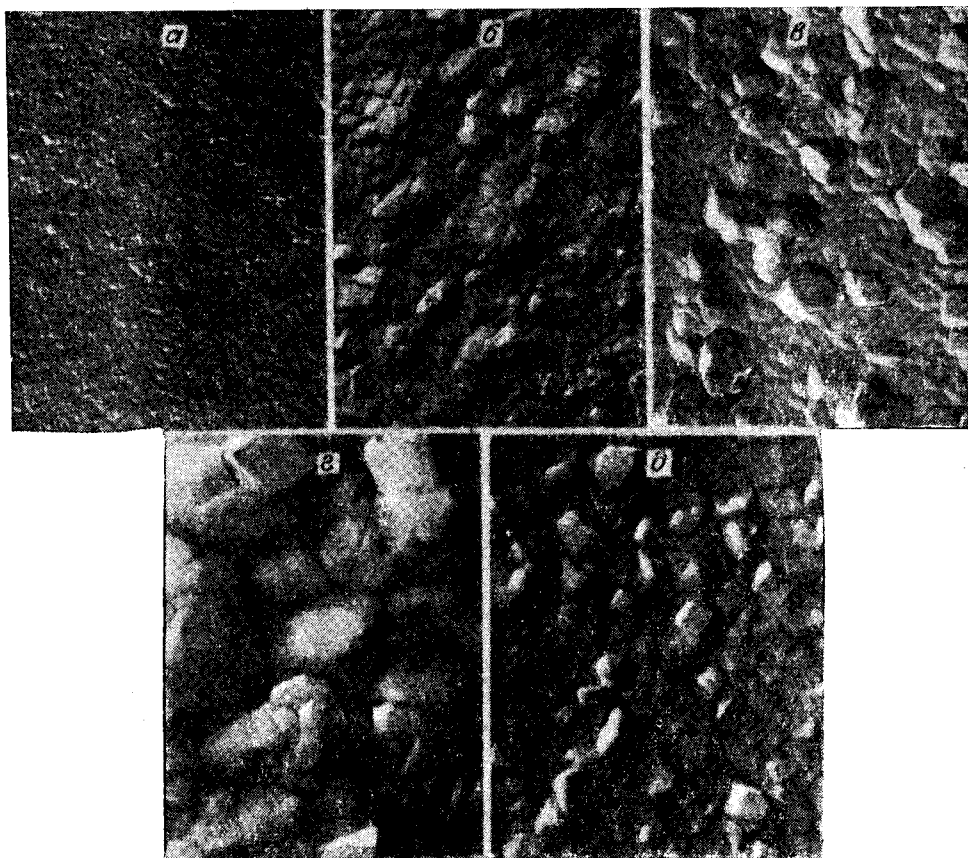


Рис. 3. Микрофотографии рельефа пленок германата висмута при увеличении $10^4\times$: а — 0,1; б — 0,54; в — 0,81; г — 1,6; д — 2,2 МК.

Рис. 4. ВАХ пленок германата висмута:
1 — 0,54, 2 — 0,81, 3 — 1,6, 4 — 2,2 мк.

приведены значения проводимостей, рассчитанных по линейным участкам ВАХ. Для сравнения приведена измеренная этим же методом проводимость кристалла $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Полученное различие между величиной проводимости пленочных образцов и кристалла (два порядка) указывает на увеличение в пленках концентрации ловушечных центров по сравнению с концентрацией доноров. Основной причиной появления нейтральных ловушек являются дефекты структуры, т. е. экспериментальный результат означает, что дефектность пленок значительно выше дефектности кристалла.

Так как метод электронного контакта обеспечивает постоянную концентрацию электронов на контакте n_h , то квадратичная зависимость тока от напряжения может быть объяснена лишь захватом свободных носителей на ловушки и ограничением тока объемным зарядом в слое. ВАХ, полученные при разных токах контактного луча ($J_{\pi} > 10^{-6}$ А/см²), т. е. при разных граничных концентрациях электронов n_h , совпадают вплоть до участка крутого возрастания тока, т. е. ток через слой при таких концентрациях определяется объемными свойствами диэлектрика и не зависит от уровня инжекции. Связь между током J и напряжением U на слое толщиной d определяется в этом случае законом Мотта — Пекара [5]: $J = (9/8) \epsilon \epsilon_0 \mu_{\text{эфф}} U^2 / d^3$, здесь ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость пленок, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $\mu_{\text{эфф}}$ — эффективная подвижность носителей. Константа ϵ для пленок определялась стандартным методом и равна 27. В табл. 2 приведены значения эффективной подвижности свободных носителей, рассчитанные по квадратичным участкам ВАХ. Малая величина $\mu_{\text{эфф}}$ обусловлена захватом носителей тока ловушками: $\mu_{\text{эфф}} = \mu \theta$, где μ — под-

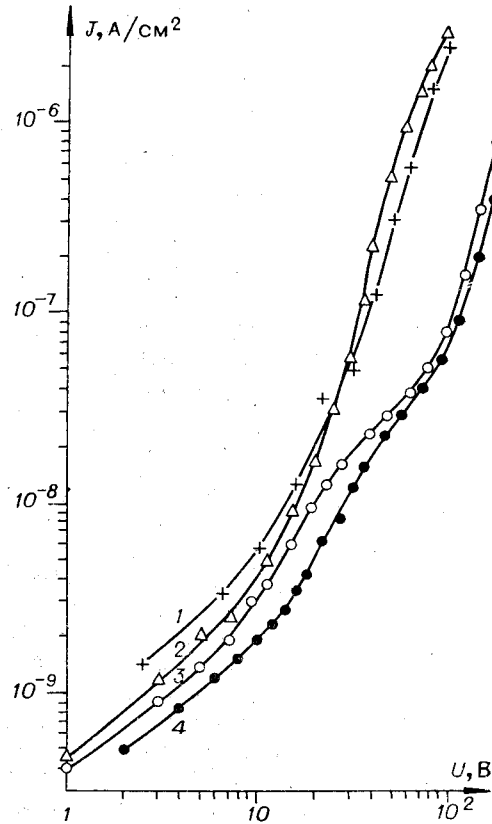


Таблица 2

d , мк	0,54	0,81	1,6	2,2	806*
σ , (Ом·м) ⁻¹	$2 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-11}$
n , м ⁻³	$1,2 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{14}$
$\mu_{\text{эфф}}$, м ² /В·с	$3,7 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$4,4 \cdot 10^{-15}$	$7,8 \cdot 10^{-15}$	
θ	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$7,8 \cdot 10^{-9}$	
N , м ⁻³	$8 \cdot 10^{23}$	$2 \cdot 10^{23}$	$7 \cdot 10^{22}$	$3,7 \cdot 10^{22}$	

* Кристалл.

вижность, а $\theta = (N_c/gN_t) \exp[(E_t - E_c)/kT]$ — параметр захвата свободных носителей; E_t — глубина залегания ловушек в запрещенной зоне; N_t — их концентрация, N_c — эффективное число состояний в зоне проводимости; T — абсолютная температура. С увеличением толщины пленочных и ниже расположенных ловушечных, обусловленных дефектами (по-видимому, находящихся на границах зерен). Ранее по величине тока на линейном участке ВАХ найдена величина концентрации собственных носителей в слое $n_0 \sim 2,8 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-3}$ ($d = 1,6 \text{ мк}$). Так как $n_0 = N_c \exp[(F - E_c)/kT]$, то отсюда расстояние от дна зоны проводимости до уровня Ферми $(E_c - F) \sim 0,7 \text{ эВ}$. На квадратичном участке ВАХ при увеличении напряжения на один порядок ток увеличивается на два (см. рис. 2), т. е. при этом происходит увеличение концентрации собственных носителей на порядок. Это соответствует тому, что уровень Ферми смещается вверх в запрещенной зоне $\sim 0,1 \text{ эВ}$, т. е. поднимается до $\sim 0,6 \text{ эВ}$. На ВАХ, полученных при исследовании пленок, нет крутого участка, связанного с предельным заполнением ловушек*, и, следовательно, уровень Ферми все еще находится ниже E_t . Отсюда мы можем оценить (снизу) глубину ловушек, определяющих величину тока в пленках $\text{V}_{12}\text{GeO}_{20}$, $(E_c - E_t) < 0,6 \text{ эВ}$. Зная нижнюю границу залегания ловушек в запрещенной зоне, оценим (также снизу) их концентрацию $N_t = (N_c/g\theta) \exp[(E_c - E_t)/kT]$. На рис. 2 (и в табл. 2) приведена зависимость концентрации ловушек в пленках от их толщины, величина ее находится в прямой связи со структурой пленок. Это указывает на то, что основной причиной появления ловушек являются границы зерен.

Крутой участок ВАХ связан с необратимыми процессами, происходящими в пленке. При определенной величине поля ($\sim 2 \div 3 \cdot 10^5 \text{ В/см}$) происходит полевая диффузия ионов алюминия из нижнего электрода в объем образца. Величина поля, при которой диффузия становится существенной (на ВАХ это проявляется в виде изгиба), уменьшается с ростом температуры. В результате такого легирования пленки германата висмута ионами алюминия образуется непрерывный спектр ловушечных состояний. На рис. 5 приведена ВАХ образца с частично продиффундировавшим нижним электродом. Она описывается законом $J \sim U^m$, $m \sim 3$. Спектр ловушечных состояний в запрещенной зоне диэлектрика, соответствующий такой ВАХ, имеет вид

$$N(E) \sim \exp[(E - E_c)/kT_t],$$

где T_t — характерная температура (параметр распределения), $T_t \sim \sim 600 \text{ К}$.

5. Исследования фотопроводимости пленок $\text{V}_{12}\text{GeO}_{20}$ проводились при энергии падающих фотонов (1,95 эВ (630 нм)) меньше ширины запрещенной зоны (3, 2 эВ). Фотопроводимость диэлектриков в этом

* О природе крутого участка ВАХ будет сказано ниже.

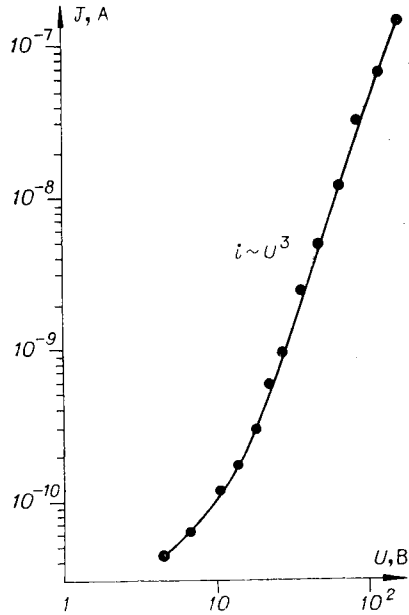


Рис. 5. ВАХ пленки германата висмута с частично продифундировавшим нижним электродом, $T=65^\circ\text{C}$, $d=1,6$ мк.

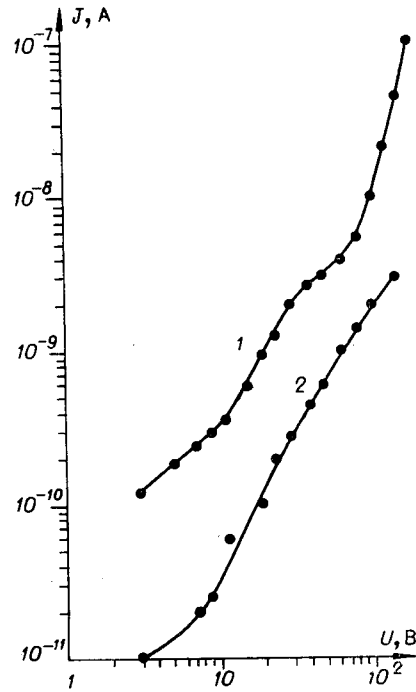


Рис. 6. ВАХ темнового тока и фототока для пленки германата висмута, $d=1,6$ мк:
1 — темновой ток, 2 — фототок.

случае определяется спектром энергетических уровней в запрещенной зоне, их концентрацией, степенью заполненности электронами, сечениями фотоионизации $s_{\text{опт}}$ и захвата s и интенсивностью падающего света f . ВАХ фототока в режиме тока, ограниченного объемным зарядом (ТООЗ), имеет вид [6]

$$J = J_{\tau} + s_{\text{опт}} \epsilon \epsilon_0 \mu f U^2 / s v_{\tau} N_i d^3 \quad (2)$$

(J_{τ} — темновой ток; v_{τ} — тепловая скорость). На рис. 6 показаны ВАХ темнового тока и фототока для пленки $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ толщиной 1,6 мк. Величина фотопроводимости мала на участке собственной проводимости пленки. Далее в соответствии с результатами теории ТООЗ по мере заполнения ловушечных уровней фототок растет $\sim U^2$. Это позволяет по величине фототока $\Delta J = J - J_{\tau}$ рассчитать отношение сечений фотоионизации и захвата свободных носителей, т. е. $s_{\text{опт}}/s$. Для мощности падающего излучения ~ 1 мВт/см², пользуясь выражением (2), находим $s_{\text{опт}}/s \sim 10^{-1}$ (оценка снизу). Коэффициент поглощения германата висмута на длине волны 630 нм порядка 1 см⁻¹ [4]. Поглощение вдали от края обусловлено ионизацией заполненных ловушек. Их концентрацию n_i определим по темновой ВАХ: $n/n_i \sim \theta$, здесь n концентрация инжектированных носителей в зоне проводимости, $\theta = 4,4 \cdot 10^{-9}$. Вблизи точки перехода линейного участка ВАХ в квадратичный $n \sim n_0$, где n_0 — собственная концентрация электронов в зоне проводимости, найденная нами по линейному участку, $n_0 = 2,8 \cdot 10^7$ см⁻³ (см. табл. 2), отсюда $n_i \sim 5 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Так как коэффициент поглощения $\alpha = s_{\text{опт}} n_i$, то для $s_{\text{опт}}$ получаем величину $\sim 2 \cdot 10^{-16}$ см². Зная величину $s_{\text{опт}}$, мы можем оценить величину сечения захвата свободных носителей ловушками: $s \sim 2 \cdot 10^{-15}$ см² (оценка снизу). На рис. 7 показана зависимость величины фототока от толщины пленок для одной и той же напряженности электри-

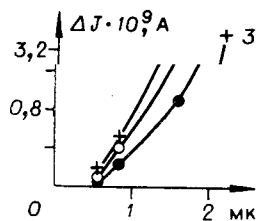


Рис. 7. Фотопроводимость пленок германата висмута в зависимости от их толщины, $f=1,5$ мВт/см², 630 нм: увеличением толщины уменьшается концентрация ловушек, т. е. увеличивается время жизни неравновесных носителей тока в зоне проводимости: $\tau \sim 1/sv_r(N_t - n_t) \sim 1/sv_r N_t$ (см. также (2)). Это подтверждает результаты, полученные из темновых ВАХ. Следует отметить, что люкс-амперные характеристики пленок в отличие от

кристалла имеют нелинейный характер, что, по-видимому, связано с более сложными рекомбинационными процессами в пленках по сравнению с кристаллами. Нелинейность люкс-амперных характеристик пленок уменьшается с ростом их толщины.

6. Энергия активации проводимости измерялась как в системе МДМ, так и при использовании электронного контакта. В первом случае получена величина $\Delta E \sim 0,1 \div 0,2$ эВ, во втором — $\Delta E \sim 0,14$ эВ. С чем связана столь малая величина энергии активации проводимости, пока не ясно, так как ловушки такой малой глубины не могут обеспечить экспериментально наблюдаемую величину тока.

ВЫВОДЫ

В результате электронографических, электрических и фотоэлектрических исследований пленок $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ показано:

1) текстурированные пленки германата висмута формируются при температуре $\sim 450^\circ\text{C}$, полученные образцы имеют объемно-центрированную структуру;

2) электрические и фотоэлектрические свойства пленок определяются их дефектностью, концентрация ловушек находится в прямой связи со структурой пленок и уменьшается с ростом их толщины; определены параметры ловушек в запрещенной зоне: концентрация, глубина залегания, сечения фотоионизации и захвата свободных носителей, эффективная подвижность; при полях $2 \div 3 \cdot 10^5$ В/см резко усиливается полевая диффузия металла электрода в слой;

3) увеличение размеров зерен прекращается при толщине $\sim 0,8 \div 1$ мк.

В заключение авторы приносят благодарность Л. Н. Стерилихиной за проведенные измерения энергии активации проводимости в системе МДМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гудаев О. А., Косцов Э. Г., Малиновский В. К. Инжектирующий контакт к широкозонным диэлектрикам. — «Автоматика», 1978, № 1, с. 92—96.
2. Симмонс Дж. Г. Прохождение тока сквозь диэлектрические пленки. — В кн.: Технология тонких пленок (справочник). М., «Сов. радио», 1977, с. 345—400.
3. Aldrich R. E., Hou S. L., Harvill M. L. Electrical and optical properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. — «J. Appl. Phys.», 1971, vol. 42, N 1, p. 493—494.
4. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М., ИЛ, 1950, с. 185.
5. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М., «Мир», 1973, с. 33.
6. Lenzo P. V. Light- and electric-field-dependent oscillation of space-charge-limited current in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. — «J. Appl. Phys.», 1972, vol. 43, N 3, p. 1107—1112.

Поступила в редакцию 16 сентября 1977 г.