

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ДИОДЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА
КАДМИИ

Л.С.Гасанов, Э.И.Дагман, Э.Г.Косцов, В.И.Петросян, Э.М.Скок

В В Е Д Е Н И Е

Созданию активных тонкопленочных приборов и всестороннему изучению их свойств уделяется в последнее время большое внимание. Намечились в основном два пути решения этой проблемы:

- 1) создание $p-n$ структур на монокристаллических полупроводниковых пленках;
- 2) создание многослойных структур с усилительными и выпрямительными свойствами на основе металлических, полупроводниковых и диэлектрических пленок.

Трудности первого пути связаны с необходимостью получения полупроводниковых пленок со свойствами, близкими к свойствам монокристаллов. Однако эта проблема еще далеко не решена, поэтому в настоящее время более перспективным кажется вто-

рой путь, так как многослойные структуры могут иметь приемлемые характеристики и на несовершенных пленках, тем более, если в них использовать эффекты, связанные с движением основных носителей.

В литературе [1-4] уже имеется несколько сообщений о тонкопленочных транзисторах и диодах на основе пленок CdS . Исследованные вольт-амперные ($I-V$) характеристики во многих случаях можно объяснить механизмами, связанными с током, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ) в диэлектрике. Однако в тонкопленочных диодах прямая ветвь $I-V$ характеристики, особенно в области резкого возрастания тока, интерпретируется различными авторами по-разному. Мы также сделали некоторую работу *) по исследованию $I-V$ характеристик тонкопленочных диодов на основе пленок CdS . Часть этих результатов для пленок CdS толщиной 0,1 - 1 мк представлена в данной статье. **) Кроме того, здесь же обсуждаются результаты вышеупомянутых работ и даются некоторые оценки возможных механизмов, привлекаемых для объяснения прямой ветви $I-V$ характеристики. Показывается также целесообразность проведения ряда экспериментов, могущих внести существенную ясность в указанную проблему.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Выбор такого полупроводникового материала, как CdS , был обусловлен следующими соображениями. Монокристаллы CdS давно изучались различными авторами в связи с фотопроводимостью, и многие параметры этого полупроводника уже известны. Подробно изучен также энергетический спектр ловушек в запрещенной зоне, кроме того, имеется много сведений по контакту CdS с различными металлами. На монокристаллах CdS проведен ряд исследований ТОПЗ, и экспериментальные данные хорошо согласуются с теорией. Подробную библиографию по всем этим вопросам можно найти в книге Р.Бьюба [5]. Далее, известны многочисленные работы по получению совершенных пленок CdS методом

*) Результаты работы докладывались на симпозиуме по физике тонких пленок в Москве. Ноябрь 1962 г.

**) В работах [2-4] исследовались диоды с пленками CdS толщиной в несколько микрон и более, поэтому представленные здесь результаты дополняют полученные в указанных работах.

вакуумного напыления и по исследованию свойств таких пленок (см. ссылки в [2-5]). Опираясь на эту информацию, мы рассчитывали получить методом вакуумного напыления тонкопленочные устройства с нелинейными $I-V$ характеристиками.

Сульфид кадмия, использованный нами для напыления, представлял собой порошок, приготовленный различными способами в лаборатории ИНХ СО АН СССР.

В качестве материала неомического контакта использовался Te , который для распыления брался в виде кристаллов или в виде порошка. В таблице приведены данные качественного спектрального анализа на примеси некоторых образцов исходных материалов.

Т а б л и ц а.

Данные качественного спектрального анализа образцов CdS и Te на примеси.

материал	шифр образцов	Примеси к весу, %
CdS	01	$Zn < 10^{-2}$; $Ag \sim 10^{-2}$; $Mg \sim 10^{-3}$; $Cu \sim 10^{-3}$; $B > 10^{-2}$
	03	$Zn \sim 10^{-1}$; $Mg \sim 10^{-2}$; $Cu \sim 10^{-3}$; $Fe \sim 10^{-2} \cdot 10^{-3}$; $Pb \sim 10^{-2}$; $Sb \sim 10^{-3}$; $B < 10^{-2}$
	05	Ga, Bi, Zn, Fe, Ag и $Cu < 10^{-3}$
Te	10	$Cu \sim 10^{-4}$; $Mg \sim 10^{-4}$; $Si \sim 10^{-4}$; $Fe \sim 10^{-3}$; $B > 10^{-2}$
	15	$Cu \sim 10^{-2}$; $Mg \sim 10^{-2}$; $Si \sim 10^{-1}$; $Fe \sim 10^{-1}$; $Na \sim 10^{-2}$; $Ag \sim 10^{-1}$

Примечание: Анализ на Cl, O, H, S не проводился.

Из таблицы видно, что порошки CdS содержали как акцепторные, так и донорные примеси; исходный Te содержал акцепторные примеси.

Проделанная нами предварительная работа по выбору режимов напыления позволила уверенно получать пленки CdS различной толщины (от десятых долей мк. до нескольких мк.) с удельной проводимостью $G \approx 1 - 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Проводимость менялась в основном в результате изменения стехиометрического со-

става напыленных пленок. Толщина осаждаемых пленок регистрировалась интерференционным методом. Проведенные электронографические исследования пленок CdS свидетельствуют о наличии ярко выраженной текстуры. Пленки Te получались поликристаллическими с удельной проводимостью $5-10 \text{ см}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

На рис. 1 представлен конструктивный вид матрицы тонкопленочных диодов.

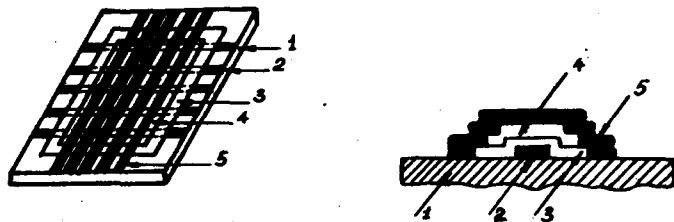


Рис.1. Конструктивный вид матрицы и отдельного диода.

- 1- подложка,
- 2- нижний электрод M_1 ,
- 3- слой CdS ,
- 4- слой Te ,
- 5- верхний электрод M_2 .

Матрица изготавливалась следующим образом. На химически очищенную стеклянную подложку ($18 \times 18 \text{ см}^2$) сначала напылялся через соответствующие маски слой металла (например, Ag, Al, Au, Te, Ni) толщиной $1000-3000 \text{ \AA}$. Затем по заданному режиму осаждался слой CdS . Пленка Te толщиной $1000-5000 \text{ \AA}$ наносилась на слой CdS , после чего снова напылялся металл (например, Ag, Al, Au, In, Sn). Все компоненты многослойной структуры напылялись в вакууме обычно при давлении $10^{-6} - 5 \times 10^{-6}$ торр. Изготовленные диоды имели рабочую площадь порядка 10^{-2} см^2 .

ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Для снятия статических $J-V$ характеристик, изготовленных тонкопленочных диодов, использовалась обычная схема на постоянном токе. Кроме того, был разработан специальный характеристикограф для исследования диодов на переменном токе. Типичная $J-V$

характеристика тонкопленочных диодов с пленкой CdS толщиной меньше 1 мк представлена на рис.2 (а,б). При очень низком на-

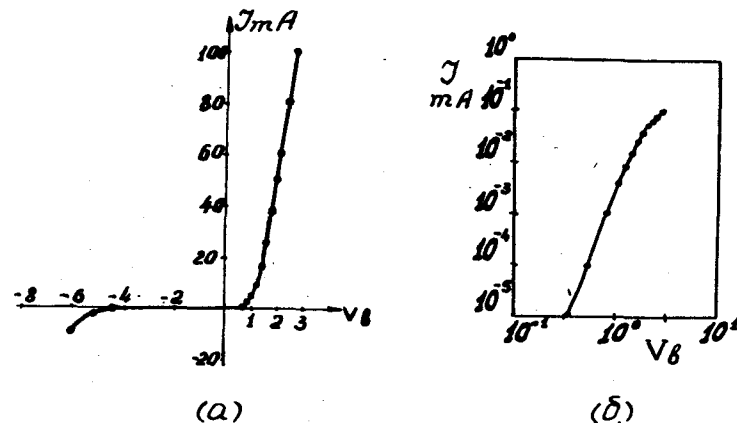


Рис.2. Вольт-амперная характеристика тонкопленочного диода.

пряжении наблюдается омический ток в обоих направлениях. В прямом направлении вслед за омическим участком ток начинает резко расти по закону $J \sim V^n$, причем показатель n , определенный по наклону характеристики в координатах $\log J - \log V$, имеет максимальное значение порядка 6 (см. рис. 2,б). С ростом напряжения величина n уменьшается, и при напряжении порядка 2в появляется квадратичная зависимость тока от напряжения. Были изготовлены также диоды, у которых участок $J-V$ с резким возрастанием тока имел максимальное значение n в интервале $3 \leq n \leq 7$. В обратном направлении диоды имели пробивное напряжение 4-6в, а коэффициент выпрямления при I_v достигал значений, больших чем 10^4 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные экспериментальные исследования показывают, что

вольт-амперные характеристики тонкопленочных диодов сильно зависят от условий приготовления и толщины пленок CdS . Так, диоды с пленкой CdS толщиной меньше 1 мк обнаруживают квадратичную зависимость тока от напряжения при напряжениях, больших тех, которые соответствуют резкому возрастанию тока ($J \sim V^n$, $n > 2$). При толщинах, больших 1 мк, на $J-V$ характеристике часто появляется участок квадратичной зависимости, предшествующий участку резкого возрастания тока (пленки CdS при этом имели большое удельное сопротивление).

Такой вид $J-V$ характеристик позволяет предположить, что механизмы прохождения тока через рассматриваемые тонкопленочные структуры аналогичны механизмам, определяющим ТОПЗ в диэлектриках с ловушками [6,7]. Теоретическая $J-V$ характеристика при ТОПЗ в диэлектрике с одним уровнем ловушек в общем случае описывается следующими уравнениями:

$$J = \frac{q n_0 \mu V}{L} \quad (1)$$

при

$$0 < V < V_{tz} = \frac{q n_0 L^2}{\theta \epsilon \epsilon_0} = \frac{\sigma L^2}{\theta \mu \epsilon \epsilon_0}; \quad (2)$$

$$J = \frac{q}{8} \frac{\theta \epsilon \epsilon_0 \mu V^2}{L^3} \quad (3)$$

при

$$V_{tz} < V < V_{TFL} = \frac{q N_t L^2}{2 \epsilon \epsilon_0}; \quad (4)$$

$$J \sim V^n \quad (n > 2) \quad \text{при} \quad V_{TFL} < V < V'_{TFL}; \quad (5)$$

$$J = \frac{q}{8} \frac{\epsilon \epsilon_0 \mu V^2}{L^3} \quad \text{при} \quad V'_{TFL} < V, \quad (6)$$

где

$$\theta = N_c \exp\left(\frac{E_t - E_c}{kT}\right) / N_t, \quad (7)$$

J - плотность тока, V - напряжение, q - заряд электрона, n_0 - концентрация свободных электронов при термодинамическом равновесии, μ - подвижность, σ - проводимость, ϵ - диэлектрическая проницаемость материала, ϵ_0 - диэлектрическая постоянная вакуума, N_c - эффективная плотность состояний, N_t - концентрация ловушек, $E_t - E_c$ - энергия активации ловушек, L - толщина образца, V_{tz} - так называемое "переходное" напряжение,

V_{TFL} - напряжение предельного заполнения ловушек.

Уравнения (3) и (6) показывают обратную кубическую зависимость тока от толщины. Эта зависимость позволяет экспериментально проверить гипотезу о ТОПЗ в тонкопленочных диодах. О таких экспериментах в литературе еще не сообщалось. Наши результаты качественно подтверждают указанную сильную зависимость тока от толщины, но точной количественной проверки мы не делали. Необходимость такой проверки обусловливается рядом отличий экспериментальной $J-V$ характеристики тонкопленочных диодов от теоретической.

В работах [2-4] указывалось на то, что плотность ловушек, вычисленная по формуле (4) из $J-V$ характеристики на несколько порядков ниже плотности ловушек, полученной на тех же образцах другими методами. Наши результаты также подтверждают это. О такой же трудности сообщалось и при исследовании монокристаллических образцов [8]. Это говорит о том, что в результате каких-то механизмов заряд ловушек перестает оказывать влияние на ТОПЗ при напряжениях, много меньших V_{TFL} . Если предположить, что $N_t = 10^{17} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (такие плотности ловушек в пленках CdS дает, например, метод термостимулированного тока), то напряжение предельного заполнения ловушек, согласно (4), при $L = 1 \text{ мк}$ будет $V_{TFL} \approx 10^2 - 10^5 \text{ в}$, что соответствует полям $10^6 - 10^9 \text{ в/см}$. Такие поля превышают электрическую прочность материала. Авторы вышеупомянутых работ высказывают предположение, что нейтрализация ловушек может быть обусловлена или ударной ионизацией, или двойной инжекцией. В работе [2], однако, высказывается сомнение о возможности ударной ионизации в тонкопленочных диодах, так как для пленок CdS , имеющих $\mu = 1 - 10 \text{ см}^2/\text{в.сек}$, необходимы поля $\sim 10^6 \text{ в/см}$ (для монокристаллов с $\mu = 200 \text{ см}^2/\text{в.сек}$ необходимы поля 10^4 в/см), чтобы ионизировать ловушки с $|E_t - E_c| \approx 0,3 \text{ эв}$.

В наших диодах резкое возрастание тока начиналось при полях, несколько больших 10^4 в/см , и мы склонны объяснить это ударной ионизацией ловушек по следующим соображениям. Измеренные значения подвижностей в пленке, состоящей из множества кристалликов, представляют значения "эффективной" подвижности. Выше уже отмечалось, что изготовленные нами пленки CdS имели выраженную текстуру с кристаллитами размером $10^{-5} - 5 \times 10^{-4} \text{ см}$, что много больше длины свободного пробега в CdS . Поэтому можно считать, что действительная подвижность в кристаллитах мало отличается от подвижности в монокристаллах [9], "эффе-

тивная" же подвижность определяется сильным рассеянием в межкристаллитных областях. Об этом свидетельствует также наблюдаемое нами увеличение тока при переменном напряжении. Оценки показывают, что при полях 10^4 в/см и указанных размерах кристаллитов электроны могут приобрести энергию, достаточную для ионизации ловушек с $|E_t - E_c| \approx 0,12 - 0,3$ эв, которые характерны для пленок CdS. Гипотезу об ударной ионизации ловушек можно проверить и экспериментально, исследуя зависимость V_{TFL} и значение тока при этом напряжении от толщины пленок. Действительно, предположим, что ловушки в пленке CdS ионизируются при поле E_u , которое однородно во всей пленке. Тогда очевидно, что напряжение ионизации будет:

$$V_u = L E_u,$$

то есть линейно зависит от толщины (заметим, что $V_{TFL} \sim L^2$). Далее, согласно (3), величина тока при напряжении ионизации определяется:

$$J(V_u) = \frac{g}{8} \frac{\theta \epsilon \epsilon_0 \mu E_u^2}{L},$$

то есть обратно пропорциональна толщине. Наши образцы качественно подтверждают такие зависимости. Вполне понятно, что надежные эксперименты по проверке гипотезы об ударной ионизации ловушек можно проводить на пленках, имеющих четкие участки J - V характеристики, определяемые уравнениями (3) и (5). Оценки показывают, что V_{tz} может быть меньше V_u . Действительно, но, при $\sigma = 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $\mu = 10 \text{ см}^2/\text{в.сек}$ и $L = 10^{-4} \text{ см}$ - $V_{tz} = \frac{10^{-2}}{\theta}$ в, а при $\sigma = 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ - $V_{tz} = \frac{10^{-3}}{\theta}$ в, что соответствует при $\theta = 10^{-2}$ полям 10^4 в/см и 10^3 в/см.

Интересно изготовить такие образцы, в которых можно было бы наблюдать действительный закон предельного заполнения ловушек (т.е. V_{TFL}). Из формулы (4) следует, что при $N_t = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $L = 10^{-5} \text{ см}$ $V_{TFL} = 10^2$ в и, соответственно, $E_{TFL} \approx 10^3$ в/см. Такие образцы можно будет изготовить при более совершенной технологии, позволяющей улучшить стехиометрический состав напыляемых пленок. Малая плотность дефектов улучшит также обратные характеристики таких тонкопленочных диодов.

Далее, предположение о том, что участок J - V характеристики с резким возрастанием тока может объясняться двойной инжекцией также требует экспериментальной проверки. Известно, что

ток при двойной инжекции пропорционален V^3/L^5 . В работе [4] приводится J - V характеристика с $J \sim V^3$, что говорит в пользу указанного механизма. Однако зависимость тока $J \sim V^3$ может быть также получена при больших значениях θ (кстати, в [4] $\theta = 10^{-1}$) и учете межкристалльного рассеяния или, например, при экспоненциальном распределении ловушек [10]. Отсюда следует, что для подтверждения гипотезы о двойной инжекции необходимо дополнительно провести эксперименты по определению зависимости тока от толщины (т.е. $J \sim L^{-5}$).

Возможно также, что резкое возрастание тока в тонкопленочных диодах связано с механизмами, отличными от обсуждаемых здесь. Об одном из таких механизмов будет сообщено в отдельной публикации.

В заключение заметим, что исследованные тонкопленочные структуры M_1 -CdS-Te- M_2 (M_1, M_2 - металлы) представляют гетеропереход, образованный двумя различными полупроводниками - CdS и Te. Однако вследствие сильного различия проводимостей обоих материалов ($\rho_{CdS} \sim 10^4 - 10^6 \text{ ом.см}$, $\rho_{Te} < 1 \text{ ом.см}$) этот гетеропереход мало чем отличается от выпрямляющего контакта металл-полупроводник. Действительно, изготовленные нами тонкопленочные структуры M_1 -CdS- M_2 имели аналогичные J - V характеристики (см. также [3, 4]).

Авторы пользуются случаем поблагодарить Н.Г. Загоруйко за постоянный интерес к работе и всестороннюю помощь, В.Л. Дятлова за обсуждение данной статьи, Д.П. Шепилову за проведение качественного анализа и А.Н. Авдонкину за снятие электронограмм.

Поступила в редакцию
10.XI.1964г.

И-т математики СО АН СССР

Л и т е р а т у р а

1. P.K. Weimer, Proc. IRE, v 50, N 6, 1462 (1962).
2. J. Dresner, F. Shallcross, Solid-State Electr., v 5, 205 (1962).
3. R. Zuleeg, Solid-State Electr., v 6, 193 (1963).
4. R. Zuleeg, Solid-State Electr., v 6, 645 (1963).
5. Р. Бьюб, Фотопроводимость твердых тел, М., 1962.

6. M.A. Lampert, Phys. Rev., v 103, 1648 (1956).
7. Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, М., 1950.
8. R. Bube, J. Appl. Phys., v 33, 1733 (1962).
9. R. Petritz, Phys. Rev., v 104, N 6, 1508 (1956).
10. A. Rose, Phys. Rev., v 97, N 6, 1538 (1955).